Kontrolle chemischer Reaktionen mittels molekularer Pinzetten

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von
Carla Verhaelen
geboren am 13.06.1975
aus Kevelaer

Essen 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis März 2007 am Institut für Organische Chemie der Universität Duisburg-Essen, Standort Essen, unter der Leitung von Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner angefertigt.

Referent:	Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. h. c. Reiner Sustmann
Prüfungsvorsitzender:	Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Tag der Disputation: 29. Mai 2007

Bei Herrn Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner bedanke ich mich herzlich für dieses interessante Thema, für die zahlreichen anregenden Diskussionen, für die intensive Betreuung und für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Reiner Sustmann danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Herrn Prof. Dr. Mathias Ulbricht danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Prof. Dr. V. Balzani danke ich für die Durchführung der cyclovoltammetrischen Messungen und der spektrofluorimetrischen Titrationen.

Herrn Prof. Dr. C. Schalley danke ich für die Durchführung der massenspektroskopischen Untersuchungen.

Herrn Prof. F. Vögtle und Dr. Uwe Hahn danke ich für die zur Verfügung gestellten dendritischen Bipyridinium-Salze.

Herrn Prof G. von Kiedrowski danke ich für die Überprüfung der mittels des Simulationsprogrammes „Kintecus“ erhaltenen Daten mit dem von ihm entwickelten Programm „SimFit“.

Herrn Prof. Dr. Rehage und Dipl. Chem. Patrick Degen danke ich für die Untersuchungen des Verhaltens der Pinzetten an Phasengrenzflächen.

Herrn Prof. Dr. Roland Boese und Dipl.-Ing. Dieter Bläser danke ich für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn Dr. Torsten Schaller und Herrn Dipl.-Ing. Heinz Bandmann danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren und die immer gewährte Hilfe bei Problemen hinsichtlich ihrer Auswertung.

Herrn Rainer Poppek und Herrn Klaus Kowski danke ich für die allzeit gewährte Unterstützung bei technischen Problemen.

Herrn Dipl.-Ing. Werner Karow und Herrn Klaus Kowski danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Frau Heike Wöll danke ich für die Durchführung der HPLC.

Danke meiner besten Freundin Süreyya Madenci, die immer für mich da war und mich jederzeit seelisch und moralisch unterstützt hat. Ich werde diese schöne Zeit unserer gemeinsamen Doktorarbeit nie vergessen.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe gilt mein besonderer Dank für eine sehr gute Arbeitsatmosphäre, die anregenden Diskussionen und die allzeit gewährte Unterstützung.

Süreyya Madenci und Martin Lange danke ich für die Durchsicht, die vielen guten Anregungen zu und die konstruktive Kritik an meiner Doktorarbeit.

Meinem Chemielehrer, Herrn M. Barnhusen, danke ich dafür, dass er während meiner Schulzeit die Begeisterung für die Chemie in mir geweckt und mich in meiner Entscheidung bestärkt hat, dieses Fach zu studieren.

Zum Schluss möchte ich meinem Mann Rainer danken: Ohne Dich hätte ich das alles nicht geschafft.

Für meine Eltern und Rainer

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht:

Christoph A. Schalley, Carla Verhaelen, Frank-Gerrit Klärner,
Uwe Hahn und Fritz Vögtle, *Angew. Chem*. **2005**, *117*, 481-485.

Vincenzo Balzani, Paola Ceroni, Carlo Giansante, Veronica Vicinelli, Frank-Gerrit Klärner, Carla Verhaelen, Fritz Vögtle, Uwe Hahn, *Angew. Chem*. **2005**, *117* (29), 4650-4654.

Vincenzo Balzani, Heinz Bandmann, Paola Ceroni, Carlo Giansante, Uwe Hahn, Frank-Gerrit Klärner, Ute Müller, Walter M. Müller, Carla Verhaelen, Veronica Vicinelli, and Fritz Vögtle, *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128* (2), 637-648.

P. Degen, T. Optenhostert, H. Rehage, C. Verhaelen, M. Lange, J. Polkowska, F.-G. Klärner, in preparation.

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Carla Verhaelen

Energie- und Druckwerte sollten nach DIN 1301 in der Einheit kJ bzw. Pa angegeben werden. Um den Vergleich mit den Werten früherer Arbeiten zu erleichtern, wurde in dieser Arbeit für die Energie die Einheit kcal und für den Druck bar verwendet

1. Einleitung

1.1 Enzyme

Enzyme sind Biokatalysatoren, die in allen lebenden Organismen vorkommen. Diese hoch spezialisierten Proteine beschleunigen Reaktionen, indem sie die Aktivierungsenergie herabsetzten und somit den Ablauf der Reaktion unter physiologischen Bedingungen (Normaldruck, Raum- oder Körpertemperatur, wässriges Medium, fast neutraler pH-Wert) erst ermöglichen.[1]

Natürliche Enzyme zeichnen sich durch eine hohe Selektivität gegenüber den Substraten bzw. den sich bildenden Produkten aus. Sie erkennen das gewünschte Substrat aus hunderten von Molekülen in einer Zelle und setzen gezielt nur soviel um, wie in einer bestimmten Situation benötigt wird.[1] Dabei spielt zur Anbindung des Substrates an ein Enzym zunächst die Passform des Substrates, die komplementär zum aktiven Zentrum des Rezeptors (des Enzyms) ist, eine entscheidende Rolle, wie dies schon 1894 von Emil Fischer[2] durch das so genannte „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ beschrieben worden ist. Entscheidend für die katalytische Effizienz sind aber die Erkennung und damit die Stabilisierung des Übergangszustandes einer Reaktion.[3] Das von Koshland entwickelte „induced-fit-model“[4] beschreibt eine substratinduzierte Konformationsänderung des aktiven Zentrums des Enzyms, so dass dieses komplementär zum Übergangszustand wird. Heute weiß man, dass neben der speziellen Passform vielfältige Wechselwirkungen zur Erkennung und Stabilisierung von Übergangszuständen eine Rolle spielen. Neben koordinativen[5-8] und nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen[9, 10] und elektrostatischen (π–π–, CH-π–, und Kation-π)-Wechselwirkungen[11-15] spielen dabei auch kovalente Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle.[16] Entscheidend für eine effiziente Katalyse ist aber, dass die Wechselwirkungen des Enzyms mit dem Übergangszustand wesentlich stärker sind, als die mit dem Substrat oder Produkt.

Der Mechanismus einer enzymkatalysierten Reaktion ist schematisch in Abb. 1.1 dargestellt.

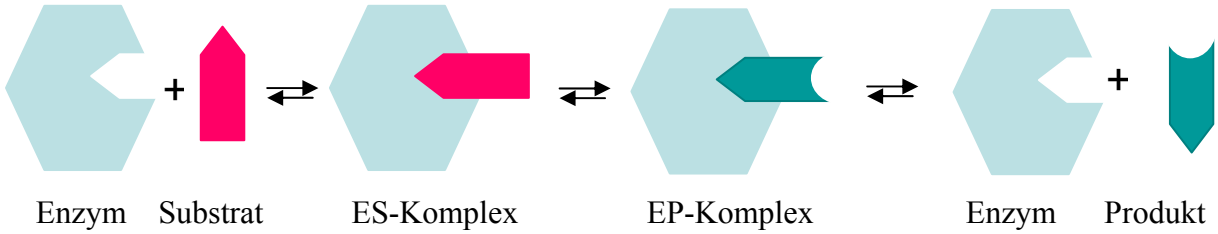


Abb. 1.1: Mechanismus einer enzymkatalysierten Reaktion in schematischer Form.

Zunächst wird das Substrat über schwache Wechselwirkungen an das Enzym angebunden. Dann wird das Edukt im zweiten Schritt zum Produkt umgesetzt und das Produkt, das idealerweise ebenfalls nur schwach gebunden ist, wieder abgespalten, damit das Enzym für weitere Katalysezyklen zur Verfügung steht. Dieses Modell zeigt nur in sehr vereinfachter Weise, wie ein Enzym funktioniert, aber die Anwendung dieses Modells auf die Katalyse-Eigenschaften eines Enzyms hat sich bewährt. Es ist nämlich von außerordentlicher Wichtigkeit den Einfluss eines Enzyms auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch ein kinetisches Modell zu beschreiben. Für eine Vielzahl von enzymkatalysierten Reaktionen führt die Verwendung der Michaelis Menten Kinetik zu zufriedenstellenden Ergebnissen.[1]

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E@S \xrightarrow{k_2\ (k_{kat})} E@P \overset{\text{schnell}}{\rightleftharpoons} E + \text{Produkte}$$

E: Enzym
S: Substrat
P: Produkt
E @ S: Enzym-Substrat-Komplex
E @ P: Enzym-Produkt-Komplex

Dabei wird als erster Schritt die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes E@S und der Zerfall des Enzym-Produkt-Komplexes mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes beschrieben.

$$K_{ES} = \frac{[E@S]}{[E]\cdot[S]} \qquad \text{bzw.} \qquad K_{EP} = \frac{[E@P]}{[E]\cdot[P]} \tag{1}$$

Die Umsetzung des gebundenen Substrates zum gebundenen Produkt wird durch folgende Gleichung mathematisch beschrieben. Für die Geschwindigkeit einer enzymkatalysierten Reaktion ν gilt:

$$\frac{d[S]}{dt} = \nu = \nu_{\max} \cdot \frac{[S]}{K_m + [S]} \qquad (2)$$

Mit :

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \qquad \text{und} \qquad \nu_{\max} = k_2 \cdot [E]$$

K_m ist die so genannte Michaelis-Menten-Konstante.

Die entsprechende Kurve, die man durch eine Auftragung der Substratkonzentration gegen die Reaktionsgeschwindigkeit erhält, zeigt zwei Grenzbereiche für die Reaktionsgeschwindigkeit.

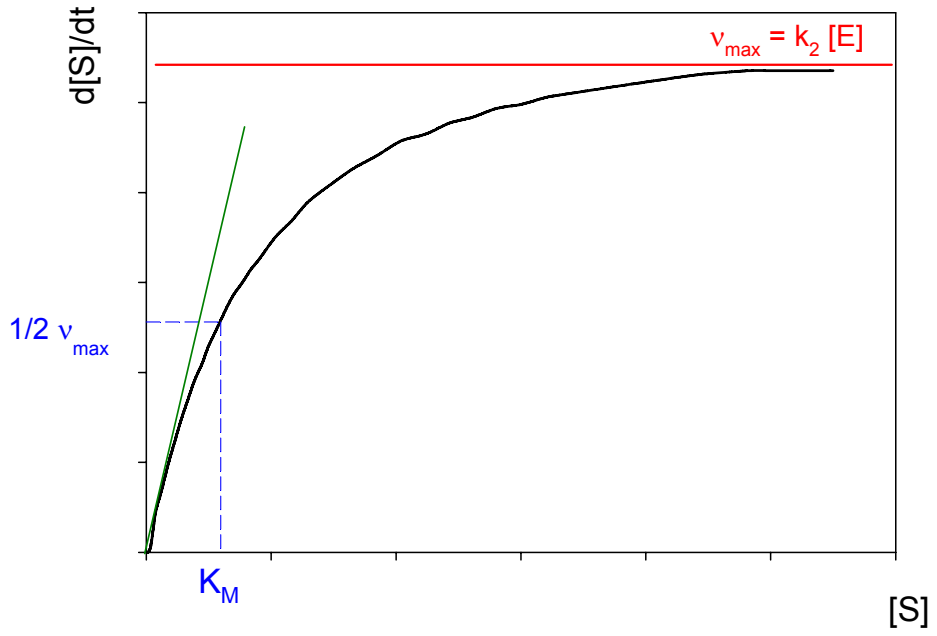


Abb. 1.2: Auftragung der Substratkonzentration [S] gegen die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit d[S]/dt für enzymkatalysierte Reaktionen, die mit der Michaelis-Menten-Kinetik beschrieben werden können.[1]

Bei niedrigen Konzentrationen des Substrates wird der erste Schritt der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend und die Reaktion ist zweiter Ordnung. Im Bereich der Kurve ergibt sich dann die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Geradengleichung (grüne Linie):

$$\frac{d[S]}{dt} = v = \frac{k_2 \cdot [E] \cdot [S]}{K_m} \tag{3}$$

Ist das Enzym substratgesättigt (bei hoher Substratkonzentration), so wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch k_2 bzw. k_{kat} bestimmt und die Reaktion verläuft nach 1. Ordnung im Bezug auf die Enzymkonzentration (rote Linie):

$$\frac{d[S]}{dt} = v = v_{max} = k_2 \cdot [E] \tag{4}$$

Durch die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und der Komplexstabilitäten können die Energieprofile der katalysierten und der unkatalysierten Reaktion erstellt werden. In Abbildung 1.3 ist das Energieprofil einer enzymkatalysierten bzw. unkatalysierten Reaktion dargestellt.[17]

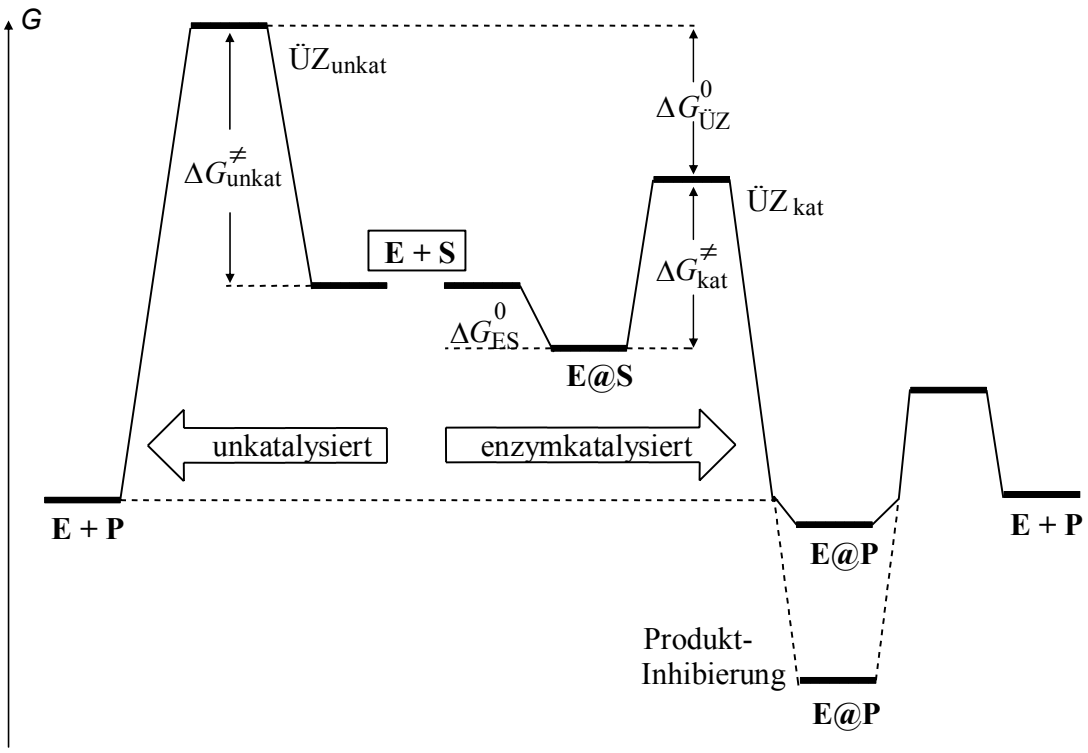


Abb. 1.3: Gibbs-Enthalpie-Schema von enzymkatalysierten bzw. unkatalysierten Reaktionen.[17]

Die Ausbildung des Enzym-Substrat-Komplexes (E@S) führt zunächst durch die bindenden Wechselwirkungen zu einer Absenkung der Energie (ΔG^0_{ES}) im Vergleich zum freien Substrat (S). Nach der Aktivierung der Reaktion durchläuft die enzymkatalysierte Reaktion einen Übergangszustand ($ÜZ_{kat}$), der im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion ($ÜZ_{unkat}$) deutlich abgesenkt ist. Die Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}_{kat}$ der katalysierten Reaktion ist deutlich niedriger als die der unkatalysierten Reaktion $\Delta G^{\neq}_{unkat}$. Dies führt zur Beschleunigung der Reaktion. Ein Maß für die molekulare Erkennung des Übergangszustandes durch das Enzym ergibt sich aus der Gibbs-Bindungsenergie $-\Delta G_{ÜZ}$, die wie folgt aus den bekannten Enthalpie-Größen berechnet werden kann:

$$-\Delta G^0_{ÜZ} = \Delta G^{\neq}_{kat} - (\Delta G^{\neq}_{unkat} + \Delta G^0_{ES}) \quad (5)$$

Der sich ergebende Enzym-Produkt-Komplex (E@P) kann dann bei nicht zu starker Bindung gespalten werden, so dass das Enzym für weitere Katalysezyklen zur Verfügung steht. Sind die Wechselwirkungen zwischen Produkt und Enzym jedoch zu stark, so kommt es zur Produktinhibierung.

1.2 Enzymmimetika

Im Gegensatz zu den Enzymen ist ein künstlicher Rezeptor, also ein Enzymmimetikum, zur Katalyse von chemischen Reaktionen in seinen Eigenschaften nicht so multifunktional. Enzyme reagieren als Teil des Steuerungsapparates der Zelle, d.h. sie gehen über weitere aktive Zentren auch Wechselwirkungen mit anderen Molekülen ein, die die enzymatische Aktivität steuern können. Künstliche Rezeptoren müssen diese Anforderungen nicht erfüllen, da sie nicht aus einem Pool von Verbindungen ihr Substrat heraus erkennen müssen. Sie werden im Wesentlichen für ausgewählte Substrate und damit für spezielle Reaktionen entwickelt. Trotzdem müssen sie bestimmte Bedingungen erfüllen, um Enzyme nachahmen zu können. Sie sollten wie ihre natürlichen Vorbilder Reaktionen unter milden Bedingungen (Raum- oder Körpertemperatur, fast neutraler pH-Wert, wässriges Reaktionsmedium) gezielt beeinflussen bzw. katalysieren. Dabei ist es die Hauptaufgabe des Enzymmimetikums in einer Reaktion den Übergangszustand zu stabilisieren. Für eine effektive Katalyse muss also ein Enzymmodel genau diesen Übergangszustand besser stabilisieren als das Edukt oder das Produkt.[17, 18]

Die Anbindung der Übergangszustände an Enzymmodelle kann sowohl koordinativer[5-8], kovalenter [16] oder nicht-kovalenter[9-15] Natur sein. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Art der Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle für die Effizienz des katalytischen Systems spielt. Enzymmimetika, bei denen die Anbindung vor allem über nicht-kovalente bzw. koordinative Wechselwirkungen erfolgt, sind in ihrer Wirkung auf Reaktionen um die Größenordnung von bis zu 10^{10} schlechter als die meisten natürlichen Enzyme, die auch kovalente Bindungen während des Übergangszustandes ausbilden.[16]
Viel versprechende Enzymmimetika sind die katalytischen Antikörper (*Abzyme* – *A*nti*b*ody En*zyme*)[19-21], obwohl ihre katalytische Aktivität in der Regel nicht an die der natürlichen Enzyme heranreicht. In lebenden Organismen kann man durch die Verwendung von speziellen Molekülen, den so genannten Haptenen, die in ihrer Struktur und Funktionalität den Übergangszuständen der zu katalysierenden Reaktion angepasst sind, durch Immunreaktionen Antikörper erzeugen, die in ihrer Struktur und Funktionalität komplementär zu den eingesetzten Haptenen bzw. dem Hapten-analogen Übergangszustand sind. Diese Antikörper gleichen dann im Aufbau der Bindungstasche der Enzyme und stabilisieren somit diese Haptene, die einen „künstlich“ erzeugten Überganszustand nachahmen. Je höher der Grad der Übereinstimmung zwischen dem Hapten und dem tatsächlichen Überganszustand ist, desto höher ist die Aktivität dieser katalytischen Antikörper. Mittlerweile gibt es eine große Vielzahl dieser katalytischen Antikörper. Sie ahmen natürliche Enzyme nach, wie die Esterase, Amidase, Phosphatase und Glycosidase, werden aber auch zur Katalyse ausgesuchter organischer Synthesen, wie z. B. der Diels-Alder-Reaktion entwickelt.[19, 21] Die Beschleunigungsraten k_{kat}/k_{unkat} reichen von 10^2 bis zu 10^6.[17, 21] Von entscheidender Bedeutung für die Güte eines Abzyms ist dabei, nicht nur, dass es den Übergangszustand deutlich stabilisiert ($\Delta G_{ÜZ}$ = 8-13 kcal/mol),[17] sondern vielmehr, wie groß der Stabilisierungsunterschied zur Anbindung der Substrate ist, da diese auch stabile Komplexe mit den Antikörpern ausbilden ($\Delta G_{ES} \approx$ 3-5 kcal/mol).[17]

Katalytisch aktive Proteine können allerdings auch durch geeignete *in-vitro* Evolutions- und „Screening“-Verfahren aus Bibliotheken von Antikörperfragmenten erzeugt werden.[22]
Eine andere Klasse von Enzymmimetika basiert auf Ribozymen (RNS als Enzym)[23, 24] und Desoxyribozymen (DNS als Enzym).[25] Im Gegensatz zu den Antikörpern wird hier ein hochkomplexer Pool von synthetischen Nukleinsäuren zur Verfügung gestellt und durch direkte Selektion werden dann aus diesem Pool nur die Moleküle ausgewählt, die die untersuchte Reaktion katalysieren.

Neben diesen katalytischen Antikörpern, die den Enzymen in ihrem Aufbau und ihrer Struktur sehr ähnlich sind hat sich durch die Einführung der Supramolekularen Chemie von Lehn eine neue Klasse von Enzymmimetika entwickelt.[26, 27]

Die Wirt-Gast-Chemie beschäftigt sich nicht mit großen proteinähnlichen Systemen als Enzymmimetikum sondern vielmehr mit der Entwicklung und Untersuchung von kleineren künstlichen Rezeptoren, die lediglich die Bindungstasche eines Enzyms nachahmen können. Zunächst wurden die Komplexierungseigenschaften dieser Rezeptoren untersucht um die molekulare Erkennung von natürlichen Enzymen besser zu verstehen. Basierend auf diesen Kenntnissen werden sie heute auch als Enzymanaloga eingesetzt.

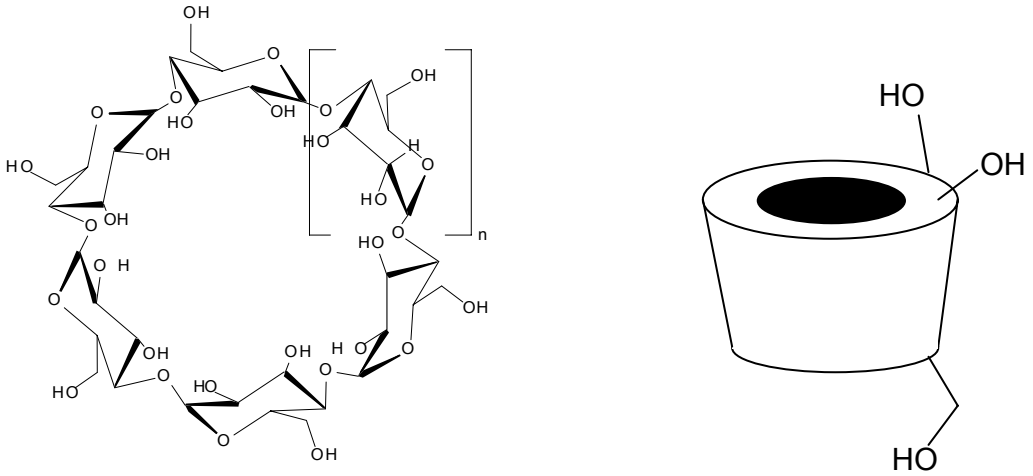
Es gibt eine Vielzahl dieser Rezeptoren mit unterschiedlichem Aufbau. Zu den zyklischen Verbindungen gehören dabei die Cyclodextrine,[8, 28, 29] die Kryptanden,[30] die Cyclophane,[31-33] die Carceranden,[34, 35] die Cryptophane[36] und Porphyrin-Derivate.[37]

Auch offene Systeme, die wie eine supramolekulare Reaktionsklammer wirken, sind in der Literatur beschrieben worden.[38] Weiterhin gibt es auch molekulare Kapseln bzw. Container [38-40]die als Enzymmimetikum eingesetzt werden können. Diese artifiziellen Rezeptoren bilden mit ausgewählten Substraten relativ stabile Komplexe, so dass sie zur Katalyse bzw. der Inhibierung ausgesuchter Reaktionen benutzt werden können. Allerdings treten dabei im Vergleich zu den Enzymen oder Abzymen Probleme auf. Diese organisch-chemischen Verbindungen sind häufig nicht oder nur schlecht wasserlöslich, d. h. der Einfluss dieser Enzymmimetika auf Reaktionen kann nur in organischen Lösungsmitteln untersucht werden, was aber trotzdem grundlegende Erkenntnisse zur Stabilisierung des Übergangszustandes und somit zum natürlichen Katalysemechanismus natürlicher Enzyme liefert. Weiterhin kommt es häufig zu einer Produktinhibierung, da die gebildeten Produkte sehr stabile Komplexe mit den künstlichen Rezeptoren eingehen, so dass der katalytische Umsatz meist begrenzt ist.

1.3 Kontrolle chemischer Reaktionen durch Enzymmimetika

Nachfolgend sollen nun einige dieser künstlichen Rezeptoren mit denen von ihnen katalysierten Reaktionen vorgestellt werden. Dabei werden dann auch die speziellen Wechselwirkungen, die zur Substraterkennung bzw. zur Stabilisierung des Übergangszustandes beitragen, genauer erklärt.

Als erstes Beispiel eines künstlichen Rezeptors sind hier in Abb. 1.4 die Cyclodextrine dargestellt, die durch gezielte Funktionalisierung zu den erfolgreichsten Enzymmimetika zählen.[41, 42]



Cyclodextrin **1** (n=1:α, n=2:β, n=3:γ)

Abb. 1.4: α-,β- und γ-Cyclodextrine.

Bekannt sind dabei vor allem die herausragenden Arbeiten von Breslow *et al.*.[43]

Die Cyclodextrine **1**, zyklische Verbindungen, die aus 6, 7 oder 8 D-Glucose-Einheiten aufgebaut sind (α-, β- und γ-Cyclodextrine), binden aromatische Substrate, Adamantyl- und Ferrocenyl-Derivate, die sich hydrophob verhalten, in ihrer ebenfalls ausgeprägt hydrophoben Kavität, wenn sie die richtige Größe aufweisen.[42] Die unsubstituierten Cyclodextrine zeigen bereits eine ausgeprägte katalytische Effizienz für Hydrolyse-Reaktionen einer Vielzahl von Estern in Wasser. Dabei liegt jeweils der hydrophobe Rest des Substrates in der Kavität und die Estergruppen können durch die teilweise deprotonierten sekundären OH-Gruppen basenkatalytisch gespalten werden.

Als Beispielreaktion ist in Abb. 1.5 schematisch die Hydrolyse von Nitrophenylestern in ihrem Ablauf dargestellt.

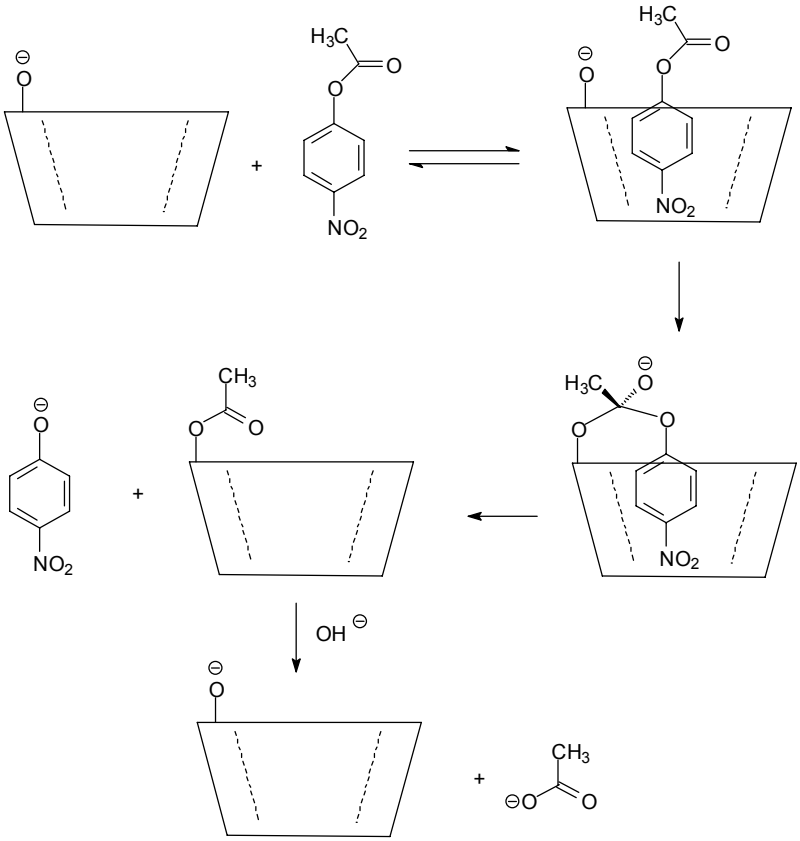


Abb. 1.5: Katalytische Hydrolyse von Nitrophenylestern durch die Verwendung eines Cyclodextrins als Katalysator.[44]

Für diese Beispielreaktion wird eine katalytische Beschleunigung der Reaktion um den Faktor 100 beobachtet. Im Vergleich zu enzymkatalytischen Hydrolyse-Reaktionen ist dies nur ein schwacher katalytischer Effekt, aber künstliche Enzymmimetika können durch gezielte Veränderung besser an die zu katalysierende Reaktion angepasst werden. Eine Möglichkeit dazu ist die Modifikation des Cyclodextrins, indem man die OH-Gruppen durch andere Substituenten ersetzt. Dazu gab es vielfältige Versuche, aber hier sollen nur einige beispielhaft aufgeführt werden. Eine durch Imidazolgruppen funktionalisiertes Cyclodextrin, das zugleich base- und säurekatalytisch wirkt, wurde zur Spaltung von zyklischen Phosphorsäurestern benutzt.[45]

Durch diese Funktionalisierung wurde die Beschleunigung der Esterspaltung zusätzlich um den Faktor 3 auf ein Rate von $k_{kat}/k_{unkat} = 360$ beschleunigt. Diese Rate reicht natürlich immer noch nicht an die Rate durch natürliche Enzyme heran, aber der Organisationsgrad im Übergangszustand kommt dem der in natürlichen Systemen vorliegt schon sehr nahe. Neben der vorgestellten Funktionalisierung sind auch der Einsatz von Aminoethan-Thiol-Gruppen zur Derivatisierung von Aldehyden zu Säuren und der Einsatz von Pyridoxyamin zur

Transaminierung relativ erfolgreich gewesen.[46] Eine Verbesserung der Katalyseeigenschaften ist bei all diesen Systemen auf eine bessere Bindung der Substrate im Übergangszustand zurückzuführen. Zum selben Ziel gelangt man auch, wenn man statt des Cyclodextrins **1** das Substrat verändert, um eine besser Anpassung zu erhalten. Dabei hat sich aus Modell-Rechnungen ergeben, dass vor allem Adamantylreste oder Ferrocenylreste von der Größe her optimal in der Kavität angepasst sind. Im Vergleich zu den Derivatisierungen des Rezeptors ergaben sich dabei allerdings wesentlich größere Beschleunigungen bei der Reaktion.[47-51] (vgl. Tabelle 1.1).

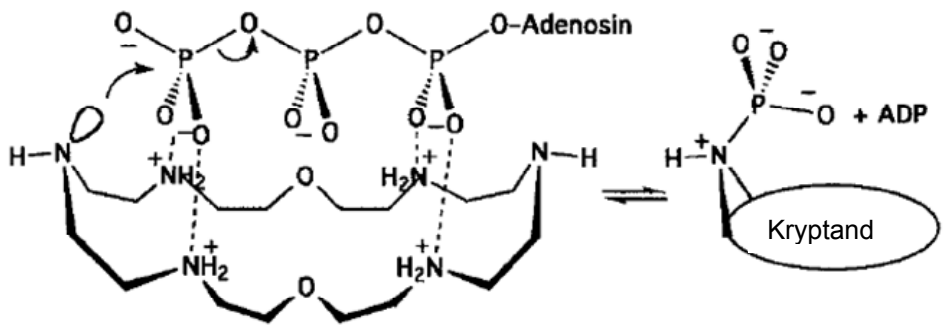
In Tabelle 1.1 sind einige ausgewählte Esterspaltungen katalysiert durch Cyclodextrine **1** zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 1.1: Beispiele für Esterspaltungen, die durch Cyclodextrine **1** katalysiert werden.[17]

Cyclodextrin	Substrat	K_a [M^{-1}]	ΔG_{ES} [kcal/mol]	$\Delta G_{ÜZ}$ [kcal/mol]	k_{kat}/k_{unkat}
α	*m*-*t*BuC$_6$H$_4$OAc	500	3.6	6.9	260
β	*p*-NPOAc				100
β	m-*t*BuC$_6$H$_4$OAc	7700	5.3	8.6	250
β	Adamantylester	3300	4.8	9.3	2150
β	Ferrocenylester	200	3.1	10.3	140000
β [a)]	Zykl. Phosphodiester	5555	5.0	8.6	360

a) funktionalisiert mit Imidazolgruppen

Im Gegensatz zu den Cyclodextrinen **1** bindet der Kryptand **2**, ein zyklischer Azapolyether, Substrate wie z.B. das Adenosintriphosphat sowohl durch Wasserstoffbrückenbindungen als auch durch elektrostatische Wechselwirkungen. Die Hydrolyse von ATP, die durch den Kryptanden **2** katalysiert wird ist in Abb. 1.6 dargestellt.[52] Nach der Anbindung greift ein Stickstoff-Atom den Phosphatrest an und Adenosindiphosphat (ADP) wird abgespalten. Allerdings verbleibt der Phosphatrest angebunden an den Kryptand, was zu einer Produktinhibierung führt.



2

Abb. 1.6: Hydrolyse von ATP zu ADP durch den Kryptand **2**.[52]

Neben der Hydrolyse, die in physiologischen Systemen eine wichtige Rolle spielt, sind Reaktionen an denen *N*-Alkylpyridinium-Salze beteiligt sind, von großem Interesse, da diese Substrate in der Natur in einer Vielzahl von Coenzym-vermittelten Redoxprozessen in Erscheinung treten. Von Dougherty *et al*. wurde das Cyclophan **3** entwickelt, mit welchem sowohl die Alkylierung, als auch die Dealkylierung dieser Pyridinium-Salze entscheidend beeinflusst wird.[53-55] Dabei spielen neben den hydrophoben bzw. solvophoben Wechselwirkungen[56, 57] speziell Kation-π-, CH-π und π–π-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle.[11, 32]

In Abb. 1.7 ist die Methylierung von Chinolin in An- und Abwesenheit des Cyclophans **3** mit den einzelnen Parametern des bereits vorgestellten Energieprofils einer enzymkinetischen Reaktion dargestellt.

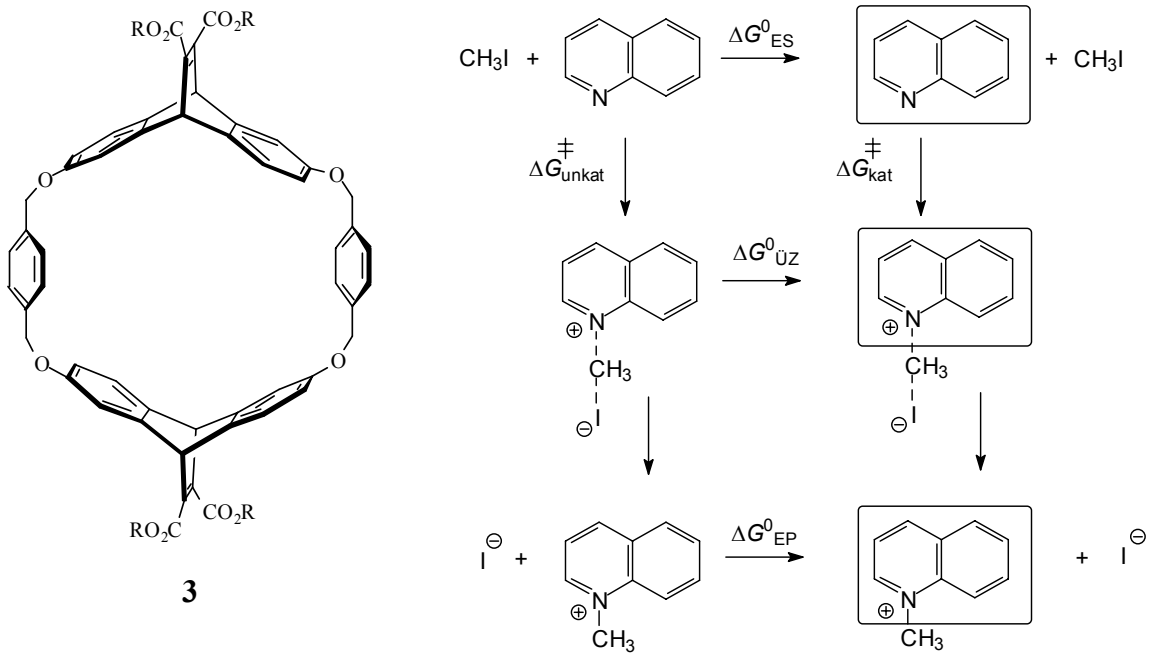


Abb. 1.7: Cyclophan **3** nach Dougherty *et al.*, das die Alkylierung von ausgewählten Pyridin bzw. Pyridin-Derivaten beschleunigt; Beispielreaktion: die Methylierung von Chinolin mit den entsprechenden Gibbs-Enthalpie-Werten des Energieprofils für die katalysierte bzw. unkatalysierte Reaktion.[54, 55]

Ermittelt man die entsprechenden Energiewerte, so kann die Beschleunigungsrate der Reaktion berechnet werden. Die hier dargestellte Reaktion wurde neben dem Chinolin auch mit dem Isochinolin durchgeführt um den Einfluss sowohl auf die Stabilisierung des Übergangszustandes als auch auf die Substratbindung zu ermitteln.

Tabelle 1.2: Parameter der katalysierten Alkylierung von Chinolin und Isochinolin.[55]

Substrat	k_{kat}/k_{unkat}	ΔG^0_{ES} / kcal/mol	$\Delta G^0_{ÜZ}$ / kcal/mol
Chinolin	100	5.4	8.1
Isochinolin	10	6.3	7.8

An diesem Beispiel ist sehr gut zu erkennen, dass neben der Stabilisierung des Übergangszustandes auch die Substratanbindung eine große Rolle für eine effektive Katalyse spielt. Die Stabilisierung des Übergangszustandes liefert für beide Reaktionen einen Energiegewinn von 8 kcal/mol, aber dadurch, dass das Isochinolin stärker gebunden wird als das Chinolin, ergibt sich eine Abnahme der Beschleunigungsrate um den Faktor 10. Dies bestätigt, dass der Übergangszustand möglichst stark an den künstlichen Rezeptor gebunden sein muss und das Edukt und das Produkt möglichst schwach. Neben der Methylierung von

Chinolin und Isochinolin sind von Dougherty *et al.* [32, 58, 59] zahlreiche weitere Alkylierungen von Pyridin- bzw. Pyrazin-Derivaten in Anwesenheit des Cyclophans durchgeführt worden, aber bei allen hat sich gezeigt, dass die Beschleunigungsrate relativ niedrig war und dass sich durch Produktinhibierung kein vollständiges katalytisches System ausbildet. Dennoch sind sie ein gutes Beispiel für die Stabilisierung eines Übergangszustandes in dem sich eine Ladung ausbildet.

Neben diesen künstlichen Rezeptoren, die physiologisch wichtige Reaktionen katalysieren, wurden auch Enzymmimetika entwickelt, die organisch chemische Reaktionen kontrollieren können. Von besonderem Interesse war dabei die Diels-Alder-Reaktion, die einen aromatischen Übergangszustand durchläuft, den es zu stabilisieren gilt. Dabei ist von entscheidender Bedeutung, ob die Regioselektivität der Reaktion durch den verwendeten Rezeptor beeinflusst werden kann.
Von Sanders *et al.*[60] wurde der Rezeptor **4** entwickelt in dem drei Porphyrin-Ringe durch Diphenyl-1,3-dibutin-Einheiten miteinander verknüpft sind. Porphyrine sind unterschiedlich substituierte Tetrapyrrole, die in der Lage sind Metallionen zu komplexieren. In Anlehnung an natürliche Systeme, in denen vor allem Eisen-Porphyrin-Komplexe zur Katalyse verwendet werden (Chlorophyl, Oxylase, Cytochrom usw.) wurde in diesem artifiziellen Rezeptor Zink als Zentralatom zur koordinativen Anbindung der Substrate gewählt. Es konnte eine Vielzahl von stabilen Rezeptor-Substrat-Komplexen mit Di- bzw. Tripyridylverbindungen aber auch mit mehreren substituierten Pyridin-Derivaten durch koordinative Anbindung in diesem Makrozyklus nachgewiesen werden. In Abb. 1.8 ist die Anbindung eines jeweils mit einer Pyridin-Einheit substituierten Diens bzw. Dienophils dargestellt.

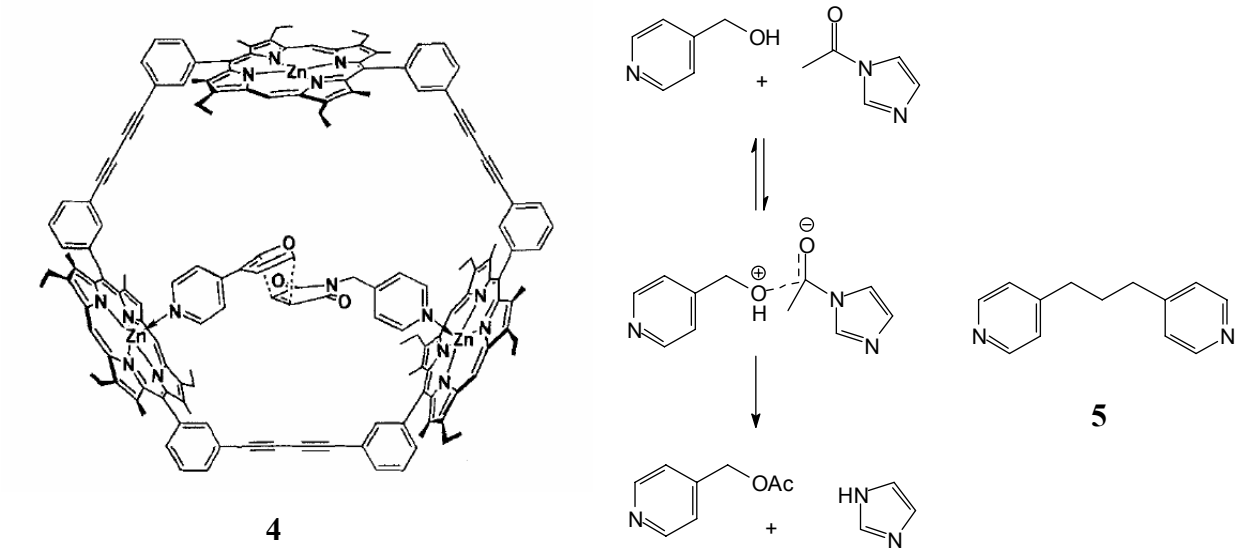
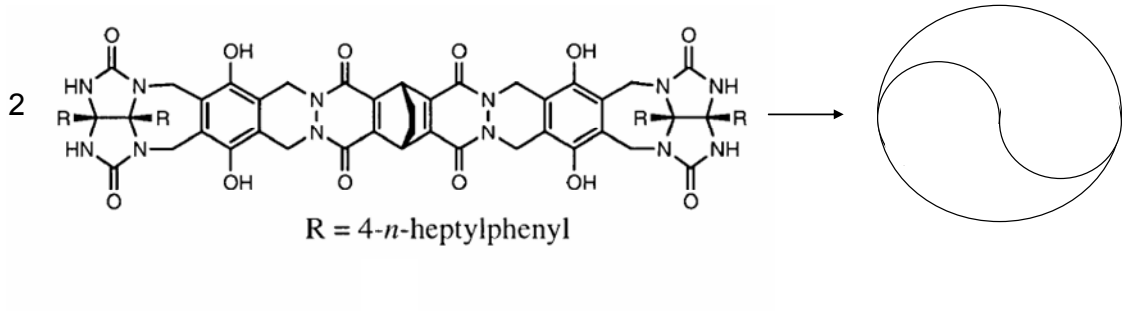


Abb.1.8: Makrozyklus von Sanders *et al.*[37, 60] mit drei Porphyrin-Einheiten als katalytisch aktive Gruppen; links: katalysierte Diels-Alder-Reaktion mit *exo*-Selektivität, rechts: Acetylierung eines Alkohols.

Durch diese Anbindung richten sich die beiden Substrate in ihrer Anordnung so aus, dass der Übergangszustand, der zum *exo*-Addukt führt eindeutig bevorzugt werden sollte. Tatsächlich wird neben der Umkehrung der Regioselektivität (ohne **4** entsteht nur das *endo*-Addukt) auch eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor 1000 beobachtet. Wie in vielen Fällen kommt es bei der Diels-Alder-Reaktion zur Produktinhibierung. Dies ist bei einer Reaktion von 4-Hydroxymethylpyridin mit *N*-Acetylimidazol, die auch durch den Makrozyklus **4** katalysiert wird, nicht der Fall, da dort der Übergangszustand, der durch die Modellverbindung **5** gut wiedergegeben wird, deutlich stärker gebunden wird als die entstehenden Produkte.

Eine weitere Katalyse der Diels-Alder-Reaktion besteht in der Verwendung von einer molekularen Kapsel, dem von Rebek *et al.* entwickelten Softball $\mathbf{6_2}$, der sich aus zwei Monomeren des Typs **6** durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zusammensetzt.[61, 62]



6 **6_2**

Abb. 1.9: Der von Rebek *et al.* entwickelte Softball, ein Dimer der Glycoluril-Verbindung **6**, der auf Grund seiner speziellen Topologie und Größe eine Reaktionskammer zur Katalyse von Diels-Alder-Reaktionen ausbildet.[61, 62]

Somit wird ein abgeschlossener Reaktionsraum für eine Vielzahl verschiedener Reaktionen gebildet. Es hat sich gezeigt, dass die ausgewählten Diene und Dienophile in dieser Kapsel in die richtige Position, die dem Übergangszustand ähnelt, gebracht werden, um miteinander zu reagieren. Die Beschleunigungsrate beträgt für die in Abb. 1.10 dargestellte Reaktion $k_{kat}/k_{unkat} = 170$.[61]

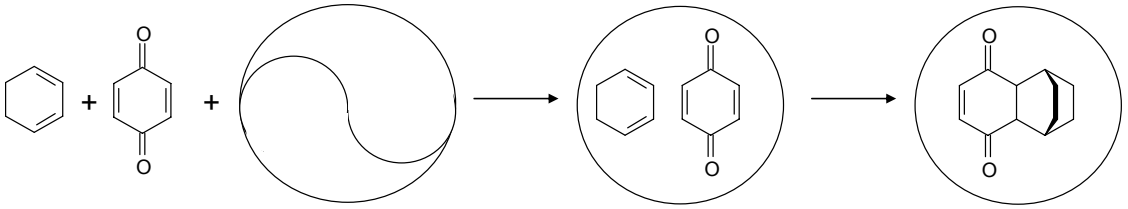
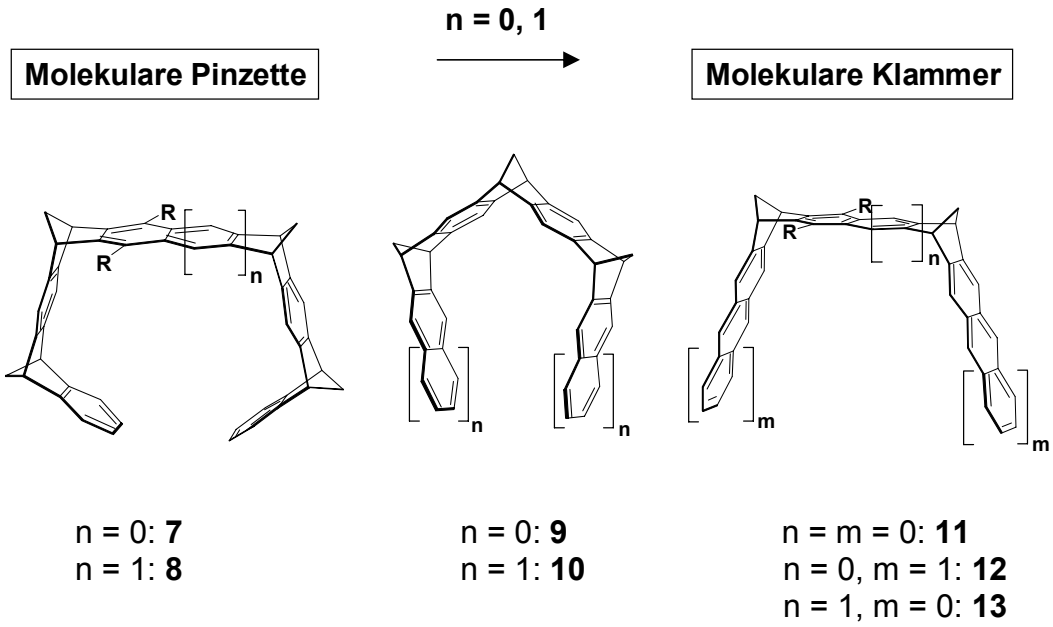


Abb. 1.10: Diels-Alder-Reaktion von Cyclohexadien und *p*-Benzochinon, die durch Einschluss in der selbstorganisierenden Kapsel um den Faktor 170 beschleunigt wird.

Auch hier wird aber, wie schon an anderen Beispielen gezeigt, eine Produktinhibierung erhalten. Lediglich die Reaktion von *p*-Benzochinon mit einem Thiophendioxid-Derivat wird vollständig katalysiert, da dort das Produkt von der Kapsel wieder freigesetzt wird, aber für diesen Fall ergab sich nur eine Beschleunigungsrate um den Faktor $k_{kat}/k_{unkat} = 10$.[62]

1.4 Ziel der Arbeit

Im Arbeitskreis von Professor Klärner sind bereits eine große Anzahl von molekularen Klammern und Pinzetten dargestellt worden.[63-70] Sie unterscheiden sich in ihrer Topologie, da sie eine unterschiedliche Anzahl an Methylen-Einheiten besitzen. Die so genannten Pinzetten mit vier Methyleneinheiten sind bereits seit über 10 Jahren bekannt. Danach wurden die Dimethylen-Klammern entwickelt und schließlich die Klammern mit drei Methylen-Einheiten, die in der Reihe dieser Klammern und Pinzetten das fehlende Bindungsglied waren.



R = H : **7a, 8a, 11a**

R = OAc : **7b, 8b, 11b, 12b, 13b**

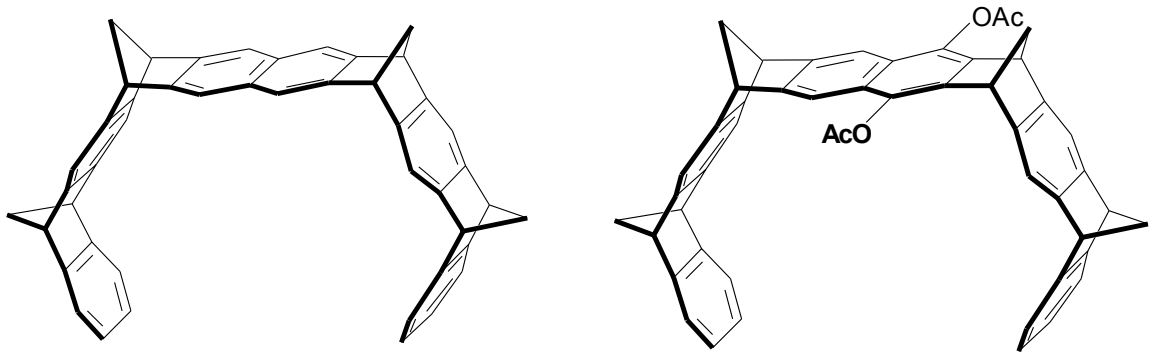
R = OMe : **8c, 11c, 12c**

R = OH : **7d, 11d, 12d**

Abb. 1.11: Rezeptoren der Arbeitsgruppe von Prof. F.-G. Klärner.

Sowohl die Klammern, als auch die Pinzetten, sind Rezeptoren für eine große Anzahl von elektronenarmen, neutralen und kationischen, aromatischen Substraten, wobei die Stabilität der entstehenden Komplexe sowohl von der Topologie, als auch von der Art der Substituenten abhängt. Die Pinzette mit einer eher geschlossenen Kavität nimmt kleinere Moleküle auf, als die Trimethylen- oder Dimethylen-Klammer. Die bekannten Klammern und Pinzetten bilden

keine Komplexe mit elektronenreichen aromatischen oder anionischen Substraten aus; dies ist auf ihre speziellen elektrostatischen Eigenschaften zurückzuführen. Berechnungen der Elektrostatischen Potentialoberfläche (EPS) haben gezeigt, dass die Kavität im Inneren ausgeprägt negativ ist und somit komplementär zu den Potentialoberflächen der Gäste. [71, 72]



8a **8b**

Abb. 1.12: Die Naphthalin- **8a** und die Diacetoxy-Naphthalin-Pinzette **8b**.

Von Interesse war in dieser Arbeit, inwieweit diese Rezeptoren als Enzymmimetikum zur Kontrolle chemischer Reaktionen zu verwenden sind. Ausgewählt wurden dazu die Literatur bekannte unsubstituierte Naphthalinpinzette **8a** und die an der zentralen Spacereinheit substituierte Diacetoxy-Naphthalin-Pinzette **8b.**[65, 66] Erste Untersuchungen von U. P. Seelbach hatten bereits gezeigt, dass sowohl die Methylierungsreaktion (Menschutkin-Reaktion) von Pyridin und Pyrazin-Derivaten als auch die *retro*-Diels-Alder-Reaktion in Gegenwart der Pinzetten **8b** und **8a** beschleunigt werden.[73] Die Pinzette wirkt aber bei der Methylierung von Pyridinderivaten nicht als Katalysator, da sie mit den Produkten, den *N*-Methylpyridiniumiodid-Salzen, stabile Wirt-Gast-Komplexe bildet. Neben der quantitativen kinetischen Analyse dieser Reaktionen, um die Größe der Übergangszustandsstabilisierung durch die Pinzetten festzustellen, bestand eine weitere Aufgabe darin, hier ein kinetisches System zu entwickeln, bei dem die Pinzetten als echte Katalysatoren fungieren. Hier wurde die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** als Modellreaktion ausgewählt.

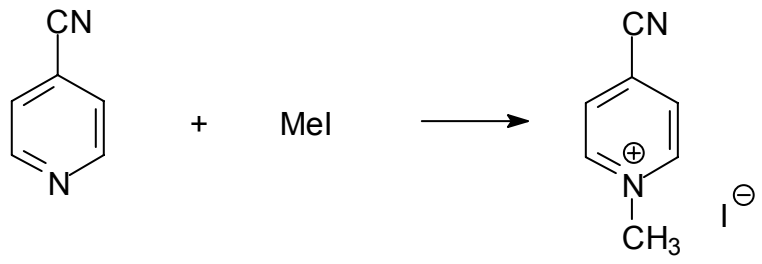


Abb. 1.13: Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** zu *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **16**.

Neben dieser Reaktion sollte auch der Einfluss der Pinzette auf Diels-Alder-Reaktionen untersucht werden. Hier wird erwartet, dass bei der Verwendung von elektronenarmen Dienophilen, wie sie für die gängige Diels-Alder-Reaktion mit normalem Elektronenbedarf benutzt werden, der aromatische Übergangszustand durch die Komplexbildung mit der Pinzette stabilisiert wird.[74] Da das Produkt, ein Cyclohexenderivat, kaum von der Pinzette komplexiert werden sollte, ist hier nicht mit einer Produktinhibierung der möglichen, durch die Pinzette katalysierten Reaktion, zu rechnen.

Von besonderem Interesse ist auch die Untersuchung von *N*-Alkylpyridinium-Salzen, die an einer Vielzahl von Redoxprozessen beteiligt sind. Daraus ergab sich die Frage, ob die Pinzette einen Einfluss auf die Redoxreaktionen, die diese Substanzen eingehen, hat. Für diese Arbeit wurden die hoch interessanten Bipyridinium-Salze $\mathbf{B}^{2+}$ als Substrat ausgewählt, da diese gute Elektronen-Akzeptoren sind und sehr häufig in chemischen und elektrochemischen Redoxprozessen eingesetzt werden. [75, 76]

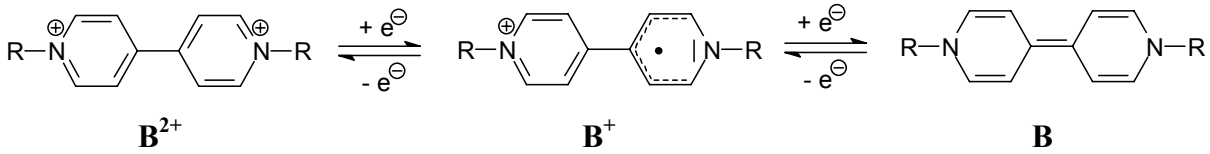


Abb. 1.14: Redox-Verhalten der Bipyridinium-Salze.

Bekannt geworden sind diese Substanzen auch unter dem Namen Viologen, da sie sich elektrochrom verhalten und damit abhängig vom Redox-Zustand in verschiedenen Farben vorliegen.[75] Sie besitzen ein ausgedehntes elektronenarmes π-System, so dass sie mit π-Donatoren eine Vielzahl von Donor-Akzeptor-Komplexen ausbilden. In der supramolekularen Chemie hat diese Struktur schon vor langer Zeit Einzug gehalten und wird vielfältig sowohl zum Aufbau von Rezeptoren[33, 77, 78] als auch als Substrat[79-81] verwendet. Hervorzuheben sind die Arbeiten von Stoddart *et al.*, der die Bipyridinium-Salze zum Aufbau von Catenanen, Rotaxanen und molekularen Knoten verwendet.[18, 76, 82]

Als Substituenten wurden dendritische Reste vom Fréchet-Typ ausgewählt, da diese die Bipyridinium-Dikationen durch Rückfaltung (intramolekulare Solvatation) stabilisieren können. Es sollte daher der Einfluss der Pinzette auf die Stabilität und die Redoxreaktionen der Bipyridinium-Salze in Abhängigkeit von der Dendrimer Generation untersucht werden. Die Stabilität von Dendrimeren mit Bipyridinium-Kern sollte in der Gasphase mit Hilfe von massenspektroskopischen Methoden untersucht werden und die Redox-Eigenschaften in Lösung mittels der Cyclovoltammetrie. Außerdem war die Untersuchung von Interesse, ob die Dendrimer-Größe einen Einfluss auf die Stabilität ihrer Wirt-Gast-Komplexe mit den Pinzetten besitzt. Bei der Untersuchung der dynamischen Eigenschaften der Wirt-Gast-Komplexe interessierte uns zum einen die Kinetik der Komplex-Assoziation/Dissoziation sowie der intramolekulare „Shuttle“-Prozess von einem zum anderen Pyridinium-Ring im 1:1-Komplex.

2. Durchführung

2.1 Synthese der molekularen Pinzetten 8b und 8a

Die in dieser Arbeit dargestellten molekularen Pinzetten **8b** und **8a** sind formal aus zwei Struktureinheiten aufgebaut. Der erste Baustein sind die Aren-Einheiten, die durch π-π– bzw. CH-π – Wechselwirkungen die Ausbildung von Supramolekülen ermöglichen und der zweite Baustein sind die Norbornadien-Einheiten, durch die die Aren-Einheiten verknüpft werden. Dadurch entsteht die spezielle konkave Topologie der Pinzette. Die Synthese der Rezeptoren **8b** und **8a** ist von Klärner *et al.* [65, 66] entwickelt worden. Die Darstellung basiert auf einer konvergenten Synthese in der zunächst die Spacer-Einheit **19** bzw. **20**, ein Bis(norbornadien) anneliertes Naphthalinsystem, und der Seitenarm **18**, ein Bis(*exo*-methylen)-benzonorbornadien synthetisiert werden. Diese beiden Bausteine werden dann zur Pinzette verknüpft.

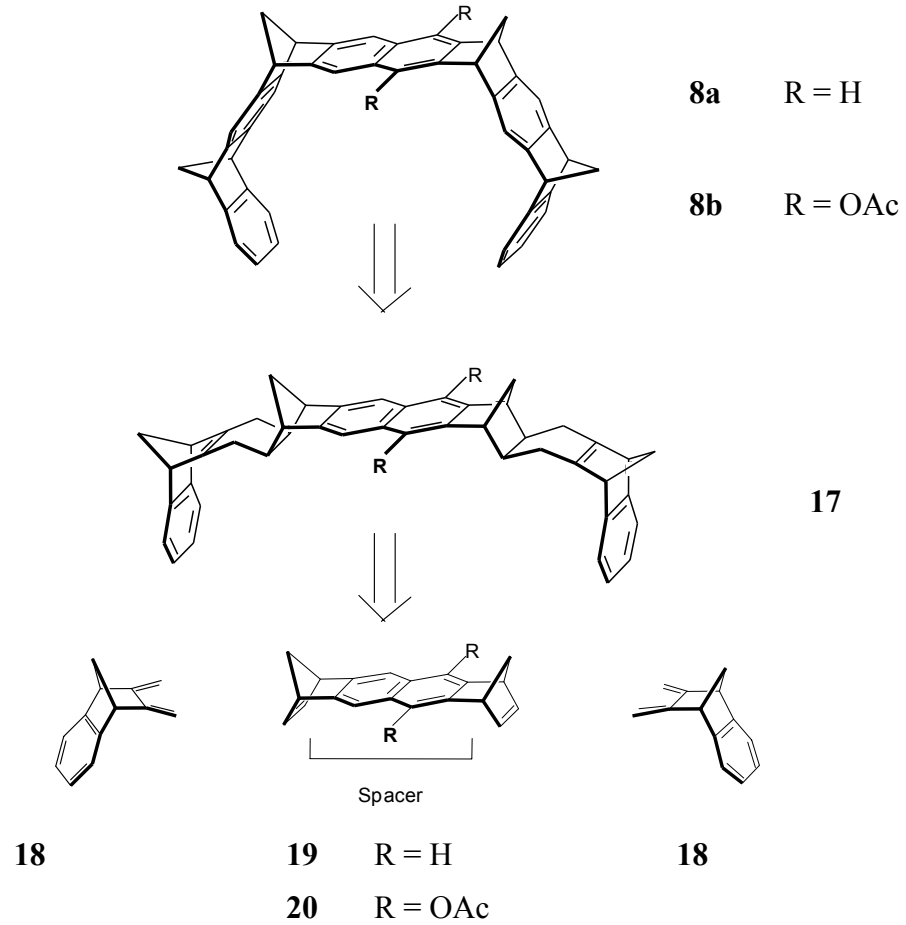


Abb. 2.1: Retrosynthese-Schema zum Aufbau der molekularen Pinzetten **8a** und **8b**.

Im Folgenden sind die Syntheserouten zu den beiden Grundbausteinen, dem Spacer und dem Seitenarm der Pinzette zusammenfassend dargestellt.

Die Spacer **19** und **20** sind durch eine sieben bzw. achtstufige Synthese zugänglich.

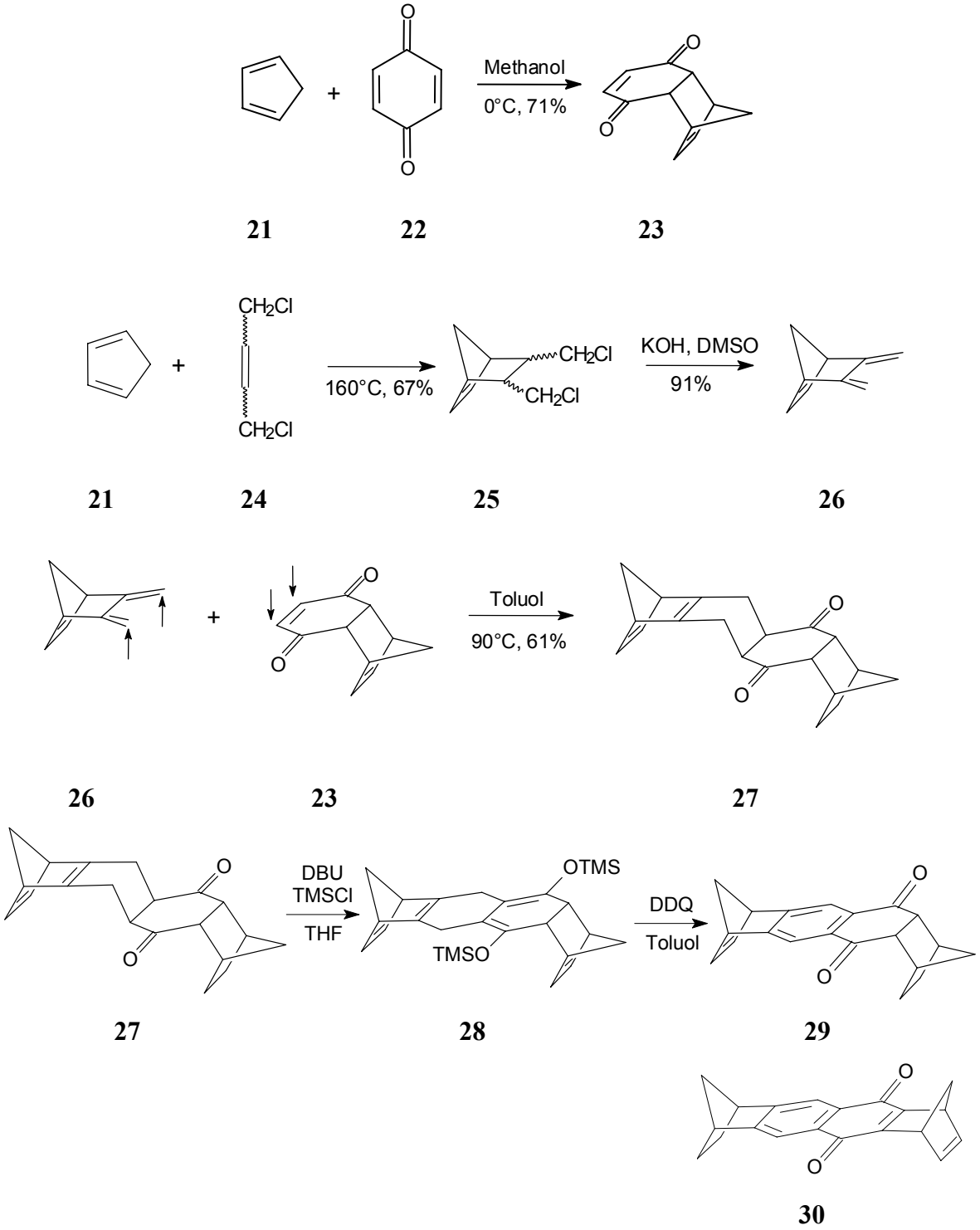


Abb. 2.2: Synthese des Dions **29**.

Die gemeinsame Vorstufe ist das Dion **29**, dessen Syntheseweg in Abb. 2.2 dargestellt ist: Das Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien **21** und *p*-Benzochinon **22** wird in einer stereoselektiven [4+2]-Cycloaddition mit Dien **26** zum *syn*-Addukt **27** umgesetzt, in dem die beiden Methylenbrücken auf der gleichen Seite des Moleküls sind, wie dies für die Synthese des Bisdienophils erforderlich ist. Bei dieser Synthesestufe hat sich gezeigt, dass eine alternative Aufarbeitung wesentlich einfacher ist. Dabei wird das Rohprodukt in Ethylacetat aufgenommen und abweichend von der Literaturvorschrift nicht heiß abfiltriert, sondern auf 0°C gekühlt und dann kalt abfiltriert und mit kaltem Ethylacetat nachgewaschen. Dadurch kann das gewünschte Produkt, welches bei dieser Vorgehensweise ausfällt, abfiltriert werden und muss nicht aus der entstehenden Lösung auskristallisiert werden.

Das Bis(exomethylen)-norbornadien **26** erhält man durch Addition von 1,4-Dichlor-2-buten **24** an Cyclopentadien **21** und anschließende zweifache Eliminierung von Chlorwasserstoff mit Kaliumhydroxid in Dimethylsulfoxid (DMSO). Im weiteren Verlauf der Synthese von **29** wird das Addukt **27** zunächst durch Abfangen der Enol-Form der basisch-induzierten Keto-Enol-Isomerisierung mit Trimethylchlorsilan in den Bistrimethylsilyl-enolether **28** überführt und anschließend mit Dichlor-dicyanchinon (DDQ) zu **29** oxidiert. Dabei entsteht als Nebenprodukt **30**. Das Verhältnis der beiden Produkte **29** zu **30** lag in dieser Arbeit bei 3.3 zu 1.

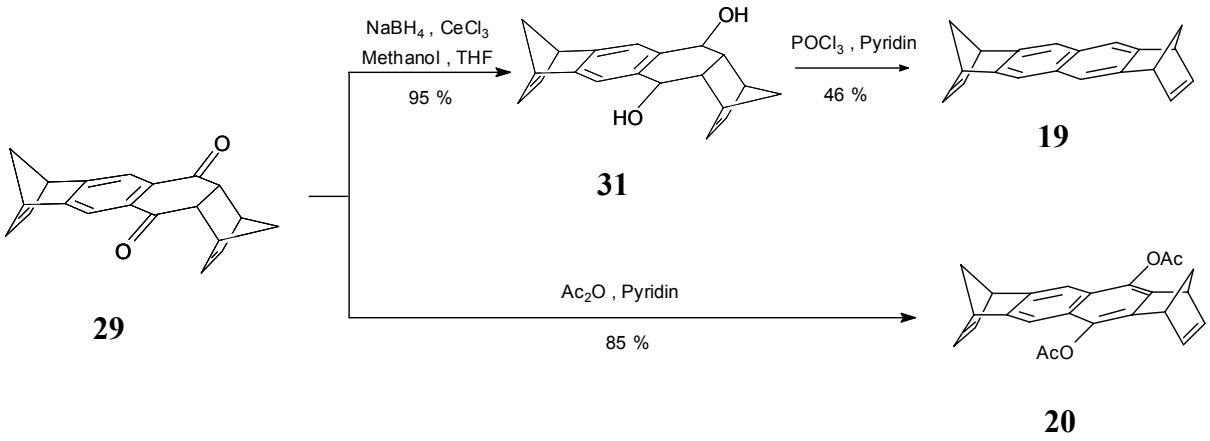


Abb. 2.3: Synthese der Spacerbausteine **19** und **20**.

Das diacetoxy-substituierte Bisdienophil **20** erhält man durch Umsetzung von **29** mit Essigsäureanhydrid in Pyridin (Abb. 2.3). Zur Darstellung des unsubstituierten Bisdienophils **19** wird das Dion **29** zunächst mit Natriumborhydrid in Anwesenheit von Cer(III)-chlorid zum Diol **31** reduziert. Die anschließende Eliminierung der Hydroxygruppen erfolgte nach einer

von der Literatur abweichenden Synthese in dieser Arbeit für diese Stufe, da zunächst nach einer Vorschrift von U. Seelbach,[73] die Reaktion unter Verwendung von K_2CO_3 und Pyridin als Base nur zu einer schlechten Ausbeute führte. U. Seelbach hatte vorher gezeigt, dass die ursprüngliche Synthese von **19** von U. Burkert[83] unter Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin nur sehr schlechte Aubeuten liefert. Unter Verwendung von $POCl_3$ in Pyridin bei 0°C konnte die Dehydratisierung von **31** zum unsubstituierten Spacer **19** mit einer Ausbeute von 46% realisiert werden. Weiterhin entfällt mit dieser Synthesestrategie die aufwendige säulenchromatographische Reinigung, da nach Filtration und Waschen mit Phosphorsäure und Wasser sofort das reine Produkt erhalten werden konnte. [84]

Das 5,6-Bismethylen-2,3-benzonorbornadien **18**, der Seitenarm der Pinzette, kann in einer sechsstufigen Synthese erhalten werden.

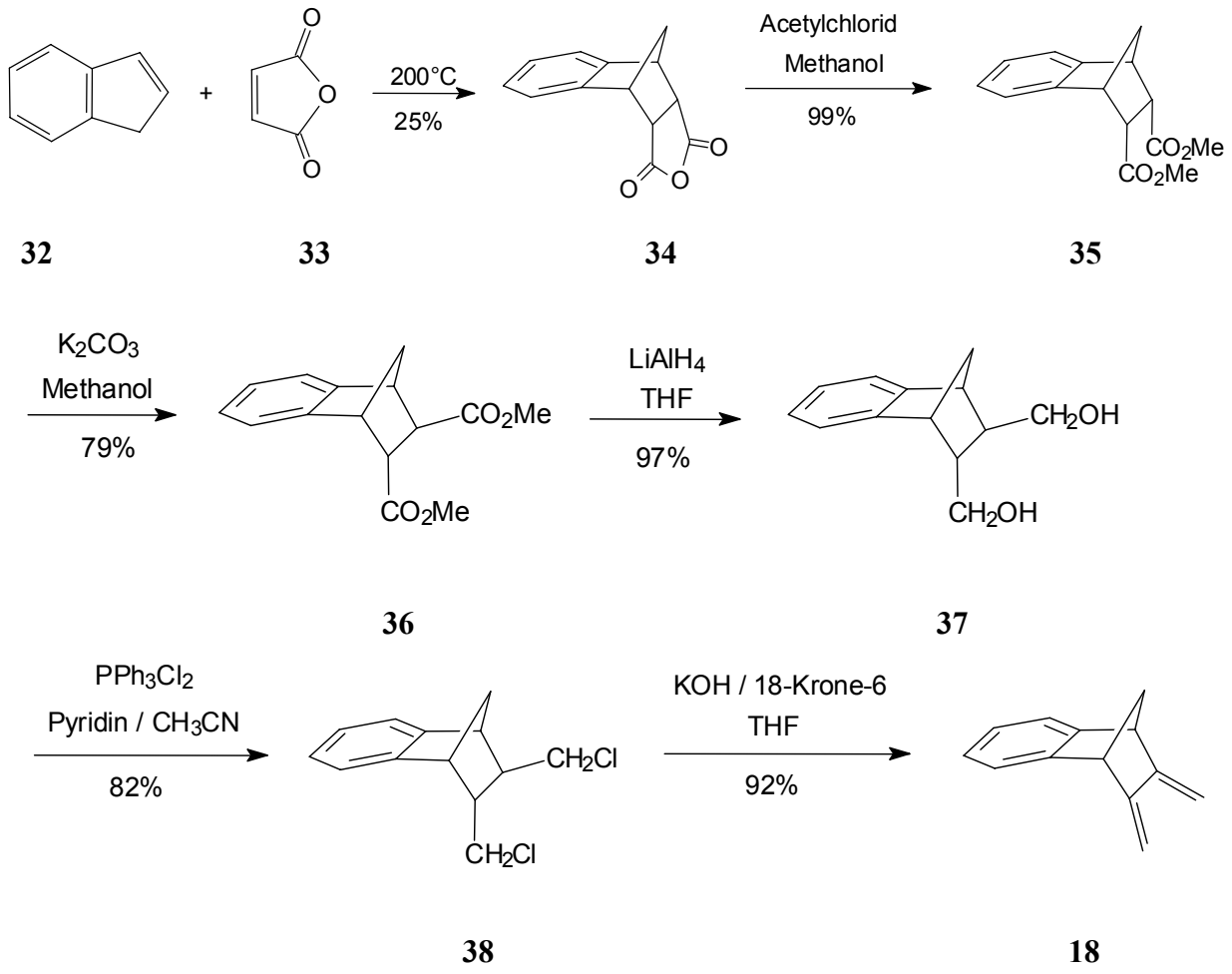


Abb. 2.4: Synthese des Literatur-bekannten Diens **18**.

Im ersten Schritt unterliegt das Inden einer Temperatur-induzierten 1,5-sigmatropen Wasserstoffverschiebung zu Isoinden, welches durch Maleinsäureanhydrid abgefangen wird; dies führt zum Diels-Alder-Addukt **34**. Allerdings ergibt sich nur eine sehr geringe Ausbeute, da bei den hohen verwendeten Temperaturen ein Großteil des Indens polymerisiert. Laut Literatur wird das Inden zusammen mit dem Maleinsäureanhydrid und Hydrochinon als Radikalfänger vorgelegt. In dieser Arbeit wurde daher untersucht, ob eine tropfenweise Zugabe des Indens zur vorgeheizten Mischung aus Maleinsäureanhydrid **33** und Hydrochinon in 100 mL Tetralin eine Polymerisation verhindert. Dies war leider nicht der Fall, da die erhaltene Ausbeute deutlich unter 30% lag. Weiterhin wurde die Reaktionszeit in dieser Arbeit von 5 h bei 200°C auf 3 h reduziert um die Polymerisation zu unterdrücken, aber auch dies führte nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute.

Die Anhydridspaltung mit Methanol und Acetylchlorid und die anschließende basische *cis-trans* Isomerisierung führt zum *trans*-Ester **36**. Durch Reduktion mit $LiAlH_4$ erhält man den Dialkohol **37**, der mit dem Chlorierungsreagenz Dichlortriphenylphosphan in das Dichlorid **38** überführt wird. Die abschließende basenkatalysierte HCl- Eliminierung liefert das Dien **18**. Durch die repetitiven Diels-Alder-Reaktionen des Bisdienophiles **19** bzw. **20** mit dem Bismethylbenzonorbornadien **18**, die schon im Retrosynthese-Schema (Abb. 2.1) dargestellt wurden, und anschließende Oxidation der Cyclohexenringe mit Dichlor-dicyanchinon (DDQ) erhält man die gewünschten Pinzetten **8a** und **8b**.

In der folgenden Tabelle sind die in dieser Arbeit erreichten Aubeuten im Vergleich zu den Literaturausbeuten[83] zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.1: Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Ausbeuten zu denen der Literatur.

Produkt	Literatur-Ausbeute[83]	In dieser Arbeit erzielte Ausbeute
23	86 %	71 %
25	60 %	67 %
26	69 %	91 %
27	78 %	61 %
29	50 %	35 %
31	95 %	95 %
19	50 %	46 %
20	95 %	85 %
34	30 %	25 %
35	94 %	99 %
36	98 %	79 %
37	94 %	97 %
38	87 %	82 %
18	90 %	92 %
17 R = H	70 %	52 %
17 R = OAc	72 %	Nicht aufgereinigt
8b	73 %	54 %*
8a	43 %	32 %

*Die Stufe **17** wurde (R = OAc) vor der Umsetzung mit DDQ nicht säulenchromatographisch aufgereinigt. Um Ausbeuteverluste zu vermeiden wurde das Rohprodukt **17** zur DDQ-Oxidation direkt weiter verwendet. Die angegebene Ausbeute wurde also über zwei Stufen bestimmt.

Zu bemerken ist, dass diese Arbeit nicht darauf ausgerichtet war, die Synthesen zu optimieren, sondern vielmehr die Pinzetten **8b** und **8a** für die geplanten Untersuchungen zu synthetisieren.

2.2 Einfluss der Pinzette auf die elektrochemischen und spektroskopischen Eigenschaften von dendritisch substituierten 4,4' – Bipyridinium-Salzen

2.2.1 Einleitung

In den letzten Jahren war es von außerordentlichem Interesse, Verbindungen zu untersuchen, die dendritische Einheiten besitzen, da diese durch ihre fraktale aber hoch geordnete Struktur in gewisser Weise biologischen Systemen, wie Viren, Enzymen und Proteinen ähneln. Besonderes Interesse gilt heute dendritischen Verbindungen, die photoaktive[85-88] oder redox-aktive [89-93] Einheiten besitzen und daher für eine Vielzahl von Anwendungen nutzbar gemacht werden können.

Beinhaltet das Dendrimer eine einzelne redox-aktive Einheit als Kern, so ist dies das einfachste Beispiel für ein eingekapseltes Redox-Zentrum,[94, 95] wobei die Redox-Eigenschaften von der Art und Größe der dendritischen Reste abhängig sind.[96-99] In vielen Fällen wurden Dendrimere aufgrund ihrer Größe als Wirt-Molekül für eine Vielzahl von Metall-Ionen[100-103] oder anderen Molekülen verwendet.[104-108] Basierend auf diesen Studien wurden spezifische Bindungsstellen wie beispielsweise ein Cyclophan[109] oder ein Cyclam[110-115] als Kern in dendritische Systeme eingeführt.

Neben der Verwendung von Dendrimeren als Wirt-Molekül sind auch Systeme bekannt, in denen sie trotz ihrer großen Struktur das Gast-Molekül darstellen.[116] In diesen Fällen interagiert der Wirt nicht mit der gesamten dendritischen Einheit sondern vielmehr mit spezifischen Bindungsstellen. Im Allgemeinen ist dabei das Verhalten des dendritischen Gastes abhängig vom „Einfädeln" der dendritischen Reste durch Moleküle, die eine geschlossene Ringstruktur aufweisen.[117-120] Besonders hervorzuheben sind dabei die Arbeiten von Kaifer *et al.*[116, 121-128], die dendritische Gäste entwickelt haben, die eine einzige potentielle Bindungsstelle besitzen. Zur Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften wurden *β*-Cyclodextrin, Cucurbituril und Bis-*para*-phenylen-34-Krone-10 als Rezeptoren verwendet.

Das Problem bei diesen Systemen ist die Ringstruktur des Rezeptors, so dass potentielle Gast-Einheiten, die symmetrisch substituiert sind, nicht in die Kavität aufgenommen werden können, da die Reste zu groß sind.

Basierend auf diesen Untersuchungen sollte in dieser Arbeit der Einfluss der Pinzette auf die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften der mit dendritischen Resten vom

Fréchet-Typ substituierten Bipyridinium-Salze untersucht werden. Dabei spielte die offenere Struktur der Pinzette eine entscheidende Rolle, da hier die Aufnahme der Gäste von unten durch die Öffnung der Pinzette möglich sein sollte. Als Gast stand zunächst das *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salz **$(D0)_2B^{2+}$** zur Verfügung**,** das in der Arbeitsgruppe von Klärner *et al.* synthetisiert wurde.[129] Die symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze der ersten bis zur dritten Generation wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Prof. Vögtle in Bonn zur Verfügung gestellt.[130, 131] In den folgenden beiden Abbildungen sind diese Rezeptoren dargestellt.

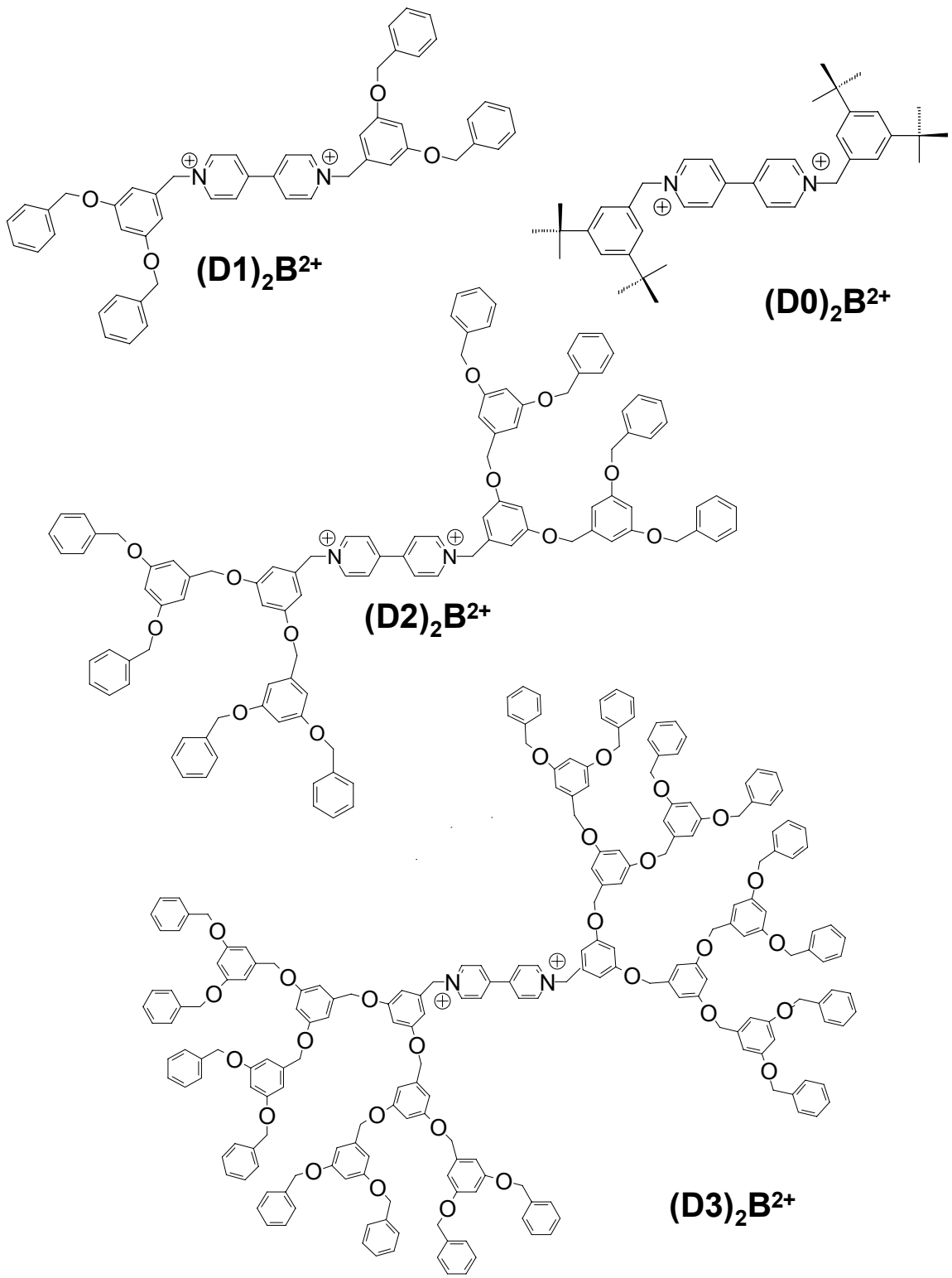


Abb. 2.5: Symmetrisch mit dendritischen Resten der nullten bis zur dritten Generation substituierte Bipyridinium-Salze **(D0)$_2$B^{2+}**, **(D1)$_2$B^{2+}**, **(D2)$_2$B^{2+}** und **(D3)$_2$B^{2+}.**

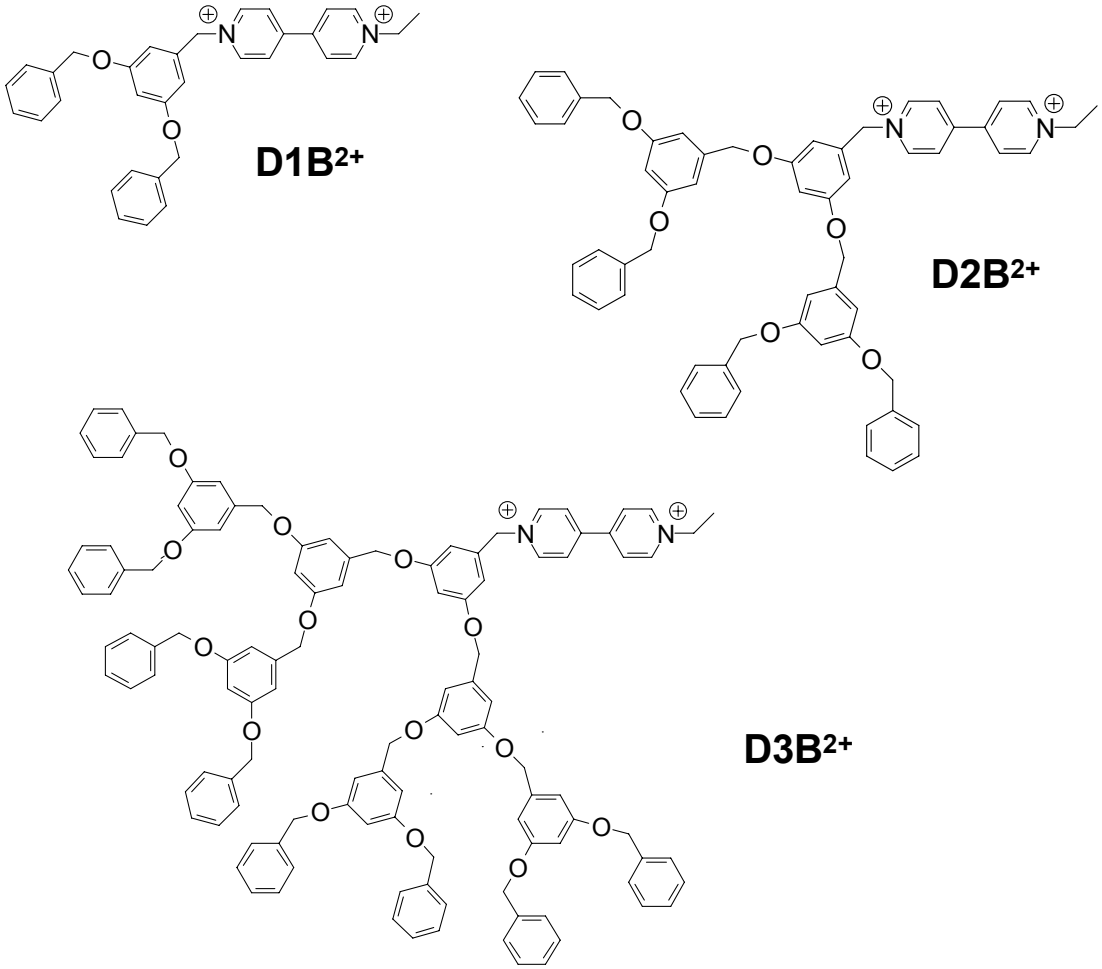


Abb. 2.6: Unsymmetrisch mit dendritischen Resten der ersten bis zur dritten Generation substituierte Bipyridinium-Salze **D1B**$^{2+}$, **D2B**$^{2+}$ und **D3B**$^{2+}$**.**

Neben den schon genannten Fragestellungen zur Komplexbildung der Bipyridinium-Salze mit den molekularen Pinzetten (thermodynamische Stabilität und Dynamik) sollte der Einfluss der Pinzetten auf das Redox-Verhalten der Bipyridinium-Salze studiert werden. Man erwartet, dass die erste Reduktion des Dikations durch die Komplexbildung mit der Pinzette erschwert wird. Unter der Voraussetzung, dass der Pinzetten-Komplex mit dem Monokation noch stabil ist und die weitere Reaktion des Monokations wiederum im Komplex erfolgt, erwartet man, dass auch dieser Reaktionsschritt durch die Anwesenheit der Pinzette erschwert wird. Wenn allerdings der Pinzetten-Komplex des Monokations rasch dissoziiert und die weitere Reduktion von freiem Monokation stattfindet, dann sollte die Anwesenheit der Pinzette keinen Einfluss auf den zweiten Reduktionsschritt ausüben. Diese Fragen haben wir in Kooperation mit den Arbeitsgruppen V. Balzani und F. Vögtle versucht zu beantworten.

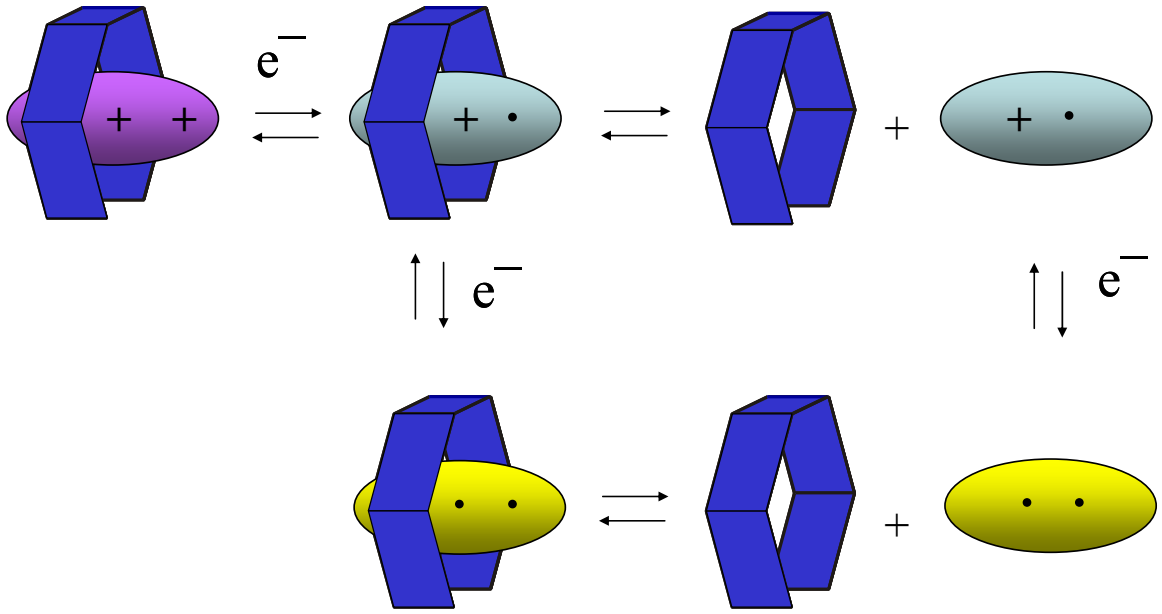
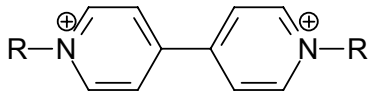
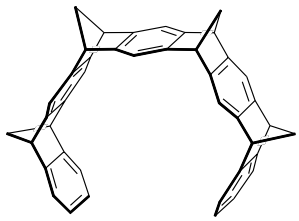
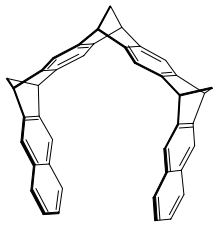


Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Komplexierung von Substraten, die abhängig ist von ihrem Redoxzustand.

2.2.2 Thermodynamische Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie

Erste Untersuchungen von verschiedenen Bipyridinium-Salzen mit der kleinen Pinzette **7a**, die im Vergleich zur Diacetatpinzette **8b** nur eine Benzol-Spacer-Einheit besitzt, hatten bereits gezeigt, dass es zur Komplexbildung kommt. Allerdings waren diese Komplexe mit Assoziationskonstanten $K_a < 150\ M^{-1}$ nicht besonders stabil, was auf die Komplexstruktur und das verwendete Lösungsmittelgemisch zurückzuführen war. [129] Mit der Trimethylenklammer **10**, die eine offenere Topologie besitzt, wurden wesentlich stabilere Komplexe erhalten. [132]

Tabelle. 2.2: Assoziationskonstanten K_a für Komplexe der Pinzette **7a** [129] und **10** [132] mit Bipyridinium-Salzen $\mathbf{B}^{2+}$.

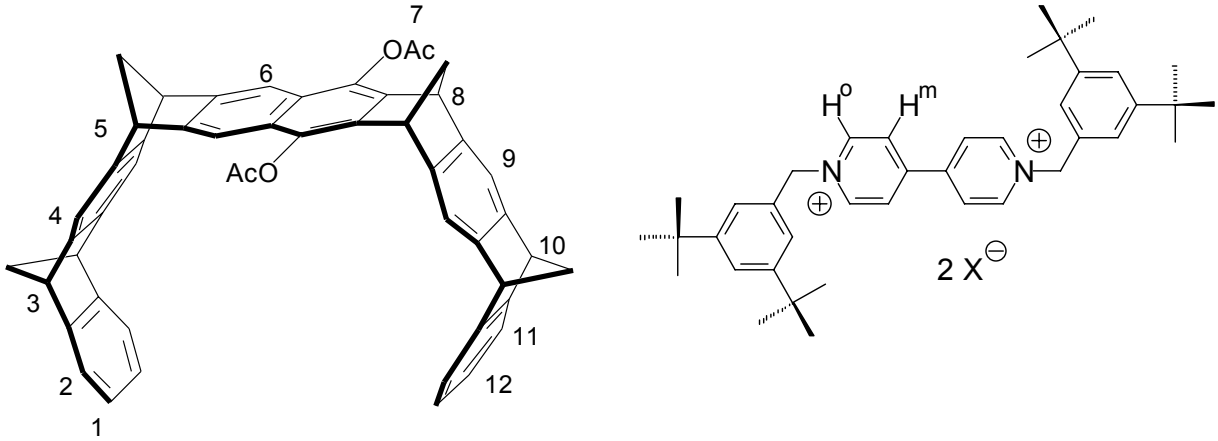
Bipyridinium-Salze 		
	7a	**10**
R = Me $\mathbf{MeB}^{2+}$	56 M^{-1} a)	nicht untersucht
R = $(CH_2)_{10}OH$ $\mathbf{OHB}^{2+}$	130 M^{-1} b)	990 M^{-1} b)
R = CH_2Ph $\mathbf{(D0')_2B}^{2+}$	nicht untersucht	250 M^{-1} b)
R =Di-*t*butylbenzyl $\mathbf{(D0)_2B}^{2+}$	Niederschlag b)	Niederschlag b)

a) in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) b) in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (1:1)

Basierend auf diesen Ergebnissen sollten nun die Rezeptoreigenschaften der Pinzetten **8a** und **8b** im Bezug auf Bipyridinium-Salze untersucht werden. Dabei war von Interesse, ob sich in Abhängigkeit von der Größe bzw. Topologie des Rezeptors Unterschiede in der Stabilität und Struktur ergeben.

2.2.2.1 Komplexbildung des *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salzes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ mit der Pinzette **8b**

Zunächst wurde die Komplexbildung der Diacetoxy-Naphthalinpinzette **8b** mit den aus der Literatur bekannten *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salzen[129] $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ und $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br}$ als Gastmoleküle untersucht. **D0** gibt hier den Substitutionsgrad mit dendritischen Resten wieder; in diesem Fall dendritische Reste der nullten Generation.



8b

X = Br : $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br}$
X = PF_6 : $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$

Abb. 2.8: Das *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ und die Diacetatpinzette **8b**.

Verwendet man einen hydrophoben Rezeptor, die molekulare Pinzette **8b**, und einen hydrophilen Gast, das Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ oder $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br}$, so muss zunächst ein geeignetes Lösungsmittel für die Komplexierungsstudien gefunden werden. Das Brom-Salz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br}$ löst sich in Wasser, Methanol und Aceton, aber nicht in Chloroform. Die Pinzette **8b** hingegen löst sich nicht in Wasser, in Spuren in Methanol und gut in Aceton bzw. Chloroform. Legt man eine Suspension des Gastes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br}$ in Chloroform vor und versetzt diese mit einer äquimolaren Menge der molekularen Pinzette **8b**, so bildet sich kein Komplex $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br@8b}$. Nur die Pinzette **8b** ist in der Chloroformphase NMR-spektroskopisch nachweisbar. In Aceton, in dem beide Komponenten löslich sind, bildet sich sofort ein dunkelgelb farbener Niederschlag, der aufgrund der Färbung dem Komplex $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br@8b}$ zugeordnet werden konnte. Legt man in Methanol den Gast $\mathbf{(D0)_2B^{2+}Br}$ vor,

so wirkt dieser als Lösungsvermittler für die Pinzette **8b**, allerdings fällt auch hier der Niederschlag des gebildeten Komplexes **$(D0)_2B^{2+}Br$@8b** dunkelgelb aus.

Nach diesen Ergebnissen wurden im Folgenden alle Versuche mit dem Hexafluorphosphat des *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salzes **$(D0)_2B^{2+}$** durchgeführt, welches durch das geänderte Gegenion ein deutlich anderes Lösungsverhalten zeigt. Dieses Bipyridinium-Salz **$(D0)_2B^{2+}$** löst sich schlecht in Chloroform, besser in Dichlormethan und gut in Methanol und Aceton. Komplexbildungsuntersuchungen in Methanol ergaben, dass das Bipyridinium-Salz **$(D0)_2B^{2+}$** wiederum als Lösungsvermittler dient, aber auch hier fiel der Komplex aus. Dieser Komplex war lachsfarben, wie auch die Komplexkristalle, die sich durch langsames Auskristallisieren des Komplexes **$(D0)_2B^{2+}$@8b** aus einer Aceton-Chloroform-Mischung ergeben (siehe Kapitel 2.2.2.3).

Die ersten Komplexierungsstudien wurden nun in einer Mischung aus Aceton und Chloroform 2:1 durchgeführt, da Studien dieser Systeme mit anderen Rezeptoren unter Verwendung dieses Lösungsmittelgemisches gute Ergebnisse geliefert hatten.[129, 132]

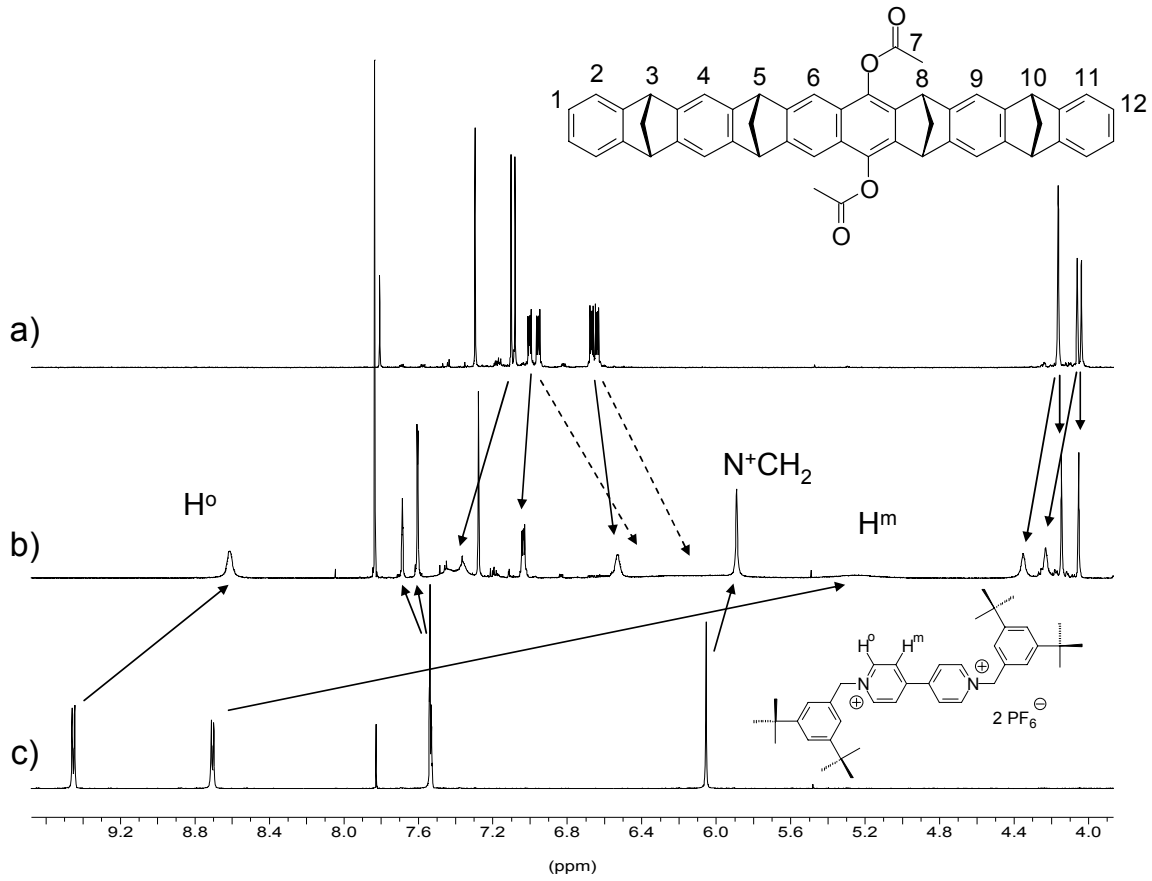


Abb. 2.9: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) a) der molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = 1.130 $\cdot 10^{-2}$ M) und dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** (c_0 = 5.222$\cdot 10^{-3}$ M) und c) dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}**.

Vergleicht man die Spektren einer 1:1-Mischung aus Wirt **8b** und Gast **(D0)$_2$B^{2+}** mit dem freien Gast **(D0)$_2$B^{2+}** und dem freien Wirt **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1), so ist eine Komplexbildung eindeutig zu erkennen. Sowohl die Signale der Gastprotonen als auch die der Wirtprotonen erfahren eine erhebliche Veränderung der chemischen Verschiebung. Betrachtet man die deutliche Hochfeldverschiebung der Signale der H^o- und H^m-Protonen des Gastes **(D0)$_2$B^{2+}**, so kann man davon ausgehen, dass beide Pyridinium-Ringe von der Pinzette **8b** umschlossen werden. Zurückzuführen ist diese Beobachtung auf den Shuttle-Prozess, der später in diesem Kapitel genauer beschrieben wird.

Nun wurde zur Ermittlung der Komplexstabilität eine Titration mit konstanter Gastkonzentration durchgeführt.[133, 134] Problematisch war dabei, dass die Signale, die den H^o und H^m-Protonen zuzuordnen waren, im Gemischtspektrum eine Verbreiterung erfahren, was auf dynamische Prozesse zurückzuführen ist, die bei Raumtemperatur langsam im Bezug auf

die NMR-Zeitskala sind. Dies wird im Kapitel Dynamik 2.2.4 noch näher erläutert. Dennoch konnte sowohl das Signal der H^o-Protonen als auch das für die N^+CH_2-Gruppe in Abhängigkeit von der Wirtkonzentration verfolgt werden. In Abb. 2.10 ist exemplarisch die Titrationskurve, die sich aus der Änderung der beobachteten chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Wirtkonzentration ergibt, dargestellt. Für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** ergab sich eine Assoziationskonstante von K_a = 730 M^{-1} und damit eine Gibbs-Assoziationsenthalpie von ΔG = -3.9 kcal/mol. Die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Substratprotonen sind in Abb. 2.10 dargestellt. Die Sättigungsverschiebung $\Delta\delta_{max}$ der H^m-Protonen konnten aufgrund der Signalverbreiterung während der Titration im Gegensatz zu denen für die H^o und N^+CH_2-Protonen nicht direkt bestimmt werden. Mit Hilfe der beobachteten chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{obs}$ der H^o und der H^m Protonen im Startspektrum konnte diese aber nach Gleichung 6 bzw. 7 berechnet werden.

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{obs,1}}{\Delta\delta_{max,1}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{obs,2}}{\Delta\delta_{max,2}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{obs,n}}{\Delta\delta_{max,n}} \tag{6}$$

$$\Rightarrow \Delta\delta_{max,n} = \frac{\Delta\delta_{max,1}}{\Delta\delta_{obs,1}} \cdot \Delta\delta_{obs,n} \tag{7}$$

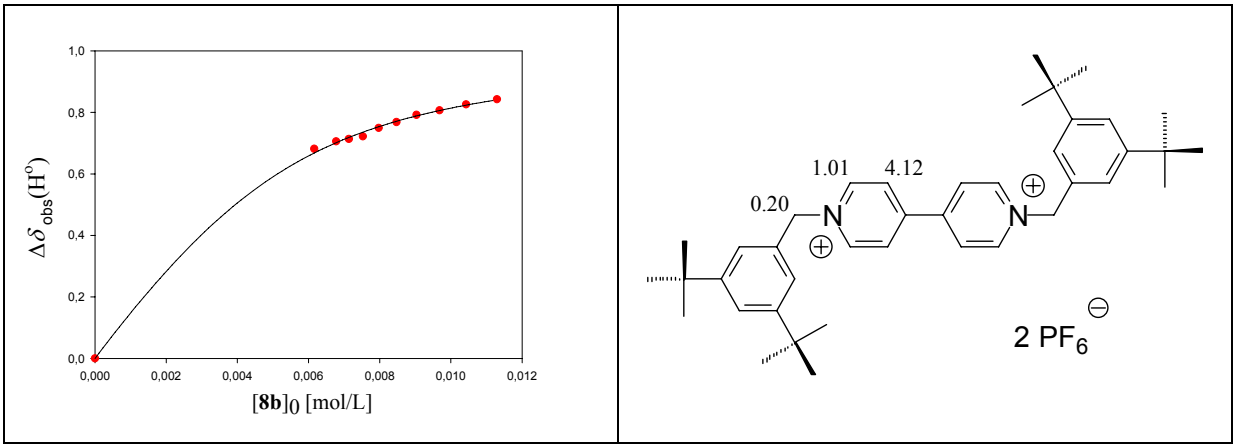


Abb. 2.10: Links: Experimentelle (•) und berechnete (-) chemische Verschiebung $\Delta\delta_{obs}$ der Substratprotonen von **(D0)$_2$B^{2+}** in Abhängigkeit von der Konzentration der Pinzette **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ 2:1 bei 25°C. Die Auswertung anhand des Substratprotons H^o ist dargestellt.
Rechts: Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Substratprotonen von **(D0)$_2$B^{2+}** im Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ 2:1.

Untersucht man das gleiche System in Dichlormethan, einem deutlich unpolareren Lösungsmittel, so sieht man ein ähnliches Verschiebungsmuster der einzelnen Signale von Wirt **8b** und Gast $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ im Komplex.

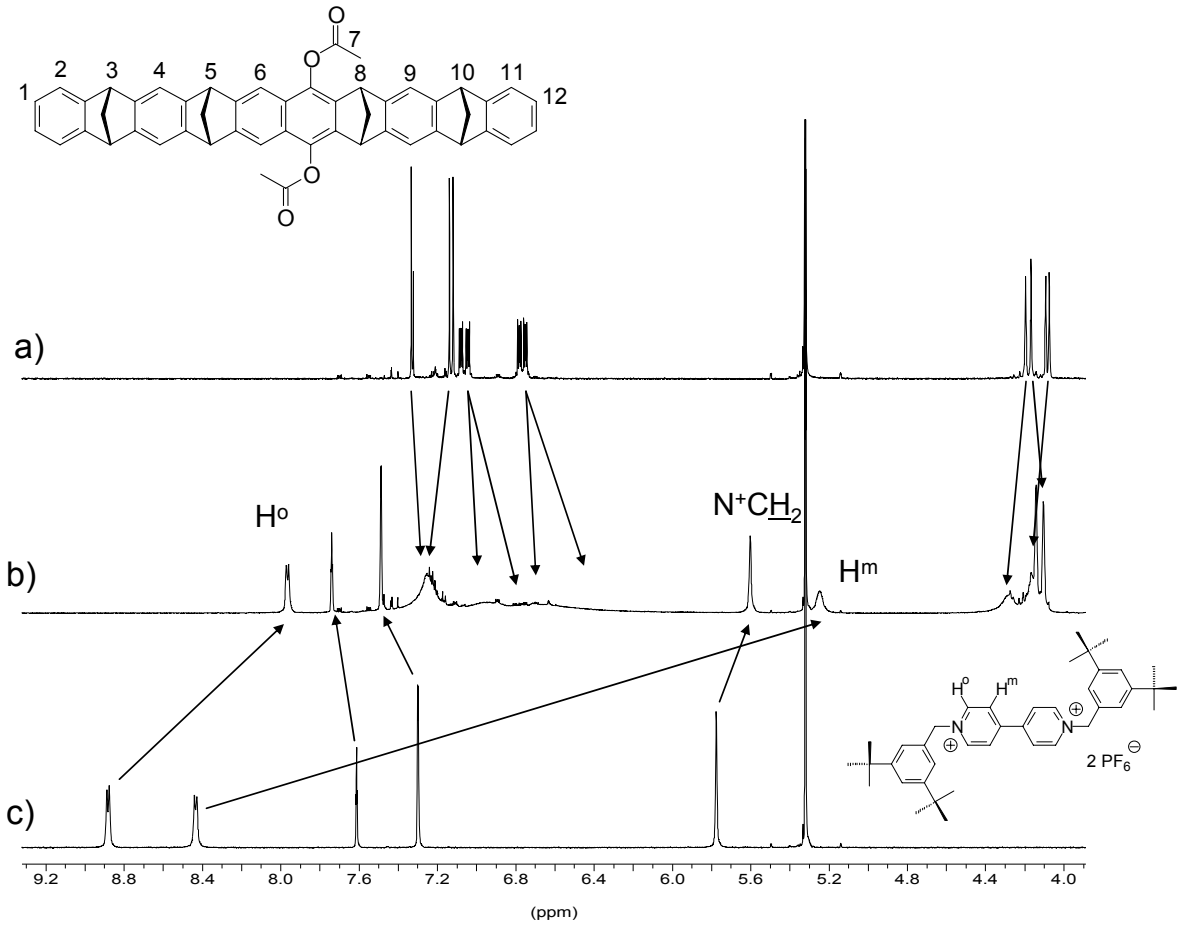
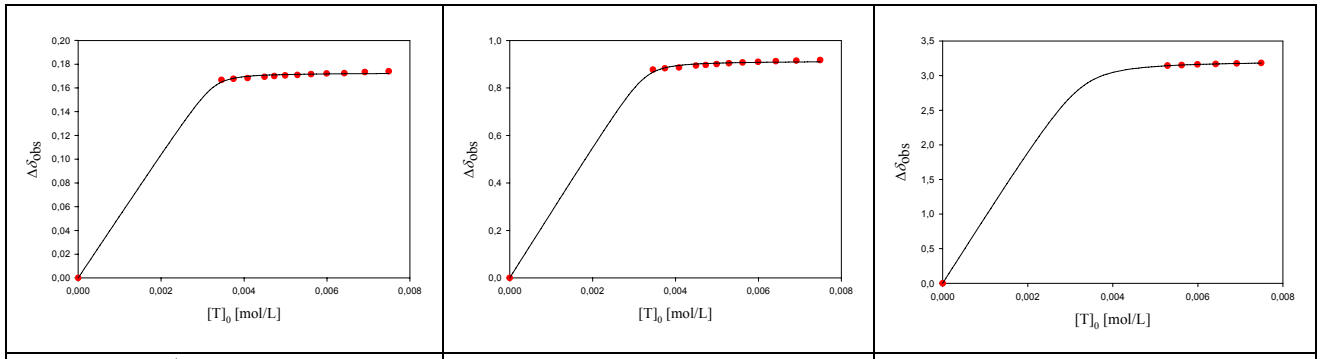


Abb. 2.11: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) a) der molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung aus **8b** (c_0 = 7.490 · 10^{-3} M) und dem Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ (c_0 = 3.290 · 10^{-3} M) und c) dem Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$.

Das Spektrum zeigt allerdings, dass in diesem Fall die Wirtsignale alle auf Grund dynamischer Prozesse sehr breit sind und daher sehr schlecht oder gar nicht zu detektieren und damit nicht interpretierbar sind. Hingegen sind die Gastsignale relativ scharf und sollten in einem Titrationsexperiment mit konstanter Gastkonzentration gut zu verfolgen sein.

Mit dieser Titrationsmethode konnten in Dichlormethan jedoch lediglich die $\Delta\delta_{max}$-Werte bestimmt werden, da die chemischen Verschiebungen der Substratprotonen während der Titration nahezu konstant bleiben und bereits im Sättigungsbereich liegen. Dies ist auf eine hohe Stabilität des Komplexes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$**@8b** in Dichlormethan zurückzuführen. In Abb. 2.12 sind die Auftragungen der beobachteten chemischen Verschiebungen gegen die Rezeptorkonzentration dargestellt.



$\Delta\delta_{max}$ (N^+-C<u>H</u>$_2$) = 0.17	$\Delta\delta_{max}$ (H^o) = 0.91	$\Delta\delta_{max}$ (H^m) = 3.22

Abb. 2.12: Experimentelle (•) und berechnete (-) chemische Verschiebungen $\Delta\delta_{obs}$ [ppm] der Substratprotonen von **(D0)$_2$B^{2+}** in Abhängigkeit von der Konzentration der Pinzette **8b** in CD_2Cl_2 bei 25°C.

Dieses Experiment erlaubt daher nur die Bestimmung der maximalen komplex-induzierten Verschiebungen der Gastprotonen ($\Delta\delta_{max}$), aber nicht die der Assoziationskonstanten K_a. Die $\Delta\delta_{max}$-Werte ergeben sich zu 0.17 ppm für die N^+-CH_2-Gruppe und 0.91 ppm für H^o bzw. 3.22 ppm für H^m.

Zur Bestimmung der Assoziationskonstante K_a für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** wurde daher eine Verdünnungstitration durchgeführt, die sich für Untersuchungen von Komplexen mit sehr hohen Stabilitäten bewährt hat.[135]

Bei der Auswertung einer Verdünnungstitration kann sowohl die Änderung der chemischen Verschiebung der Substrat- als auch die der Rezeptorprotonen verfolgt werden.

Im vorliegenden Fall wurde die Änderung der chemischen Verschiebung ausgewählter Wirtsignale verfolgt (vgl. Abb. 2.13), da die Gastsignale H^m und H^o sehr breit sind und daher eine exakte Verfolgung dieser Signale bei der Verdünnung unmöglich ist (vgl. Abb. 2.13). Lediglich die Verschiebung des Signals der N^+-CH_2-Protonen konnte verfolgt werden, aber die Verschiebung während der Verdünnung ist minimal, so dass auch hier auf eine Auswertung verzichtet wurde.

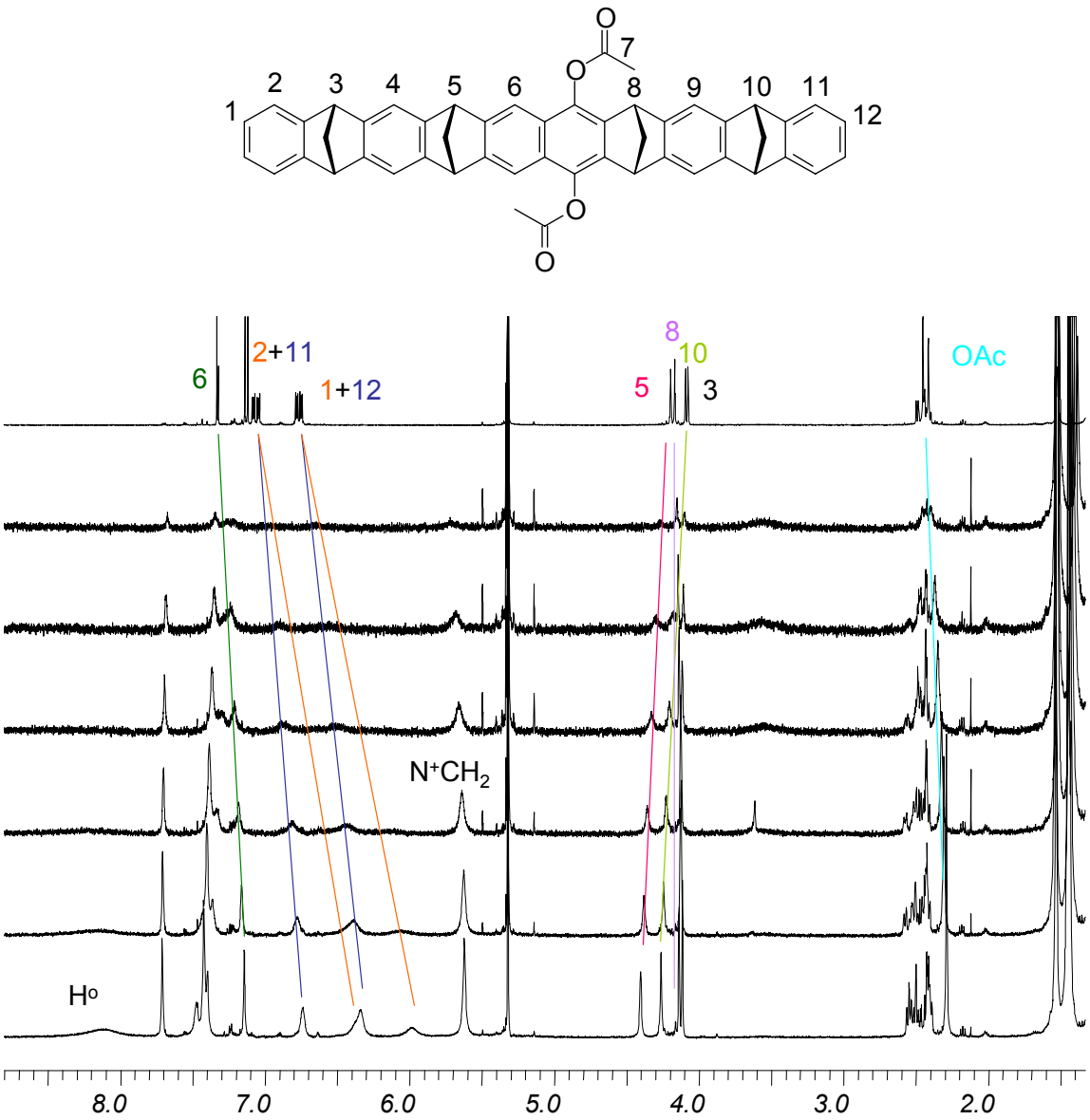


Abb. 2.13: Verschiebung einiger Wirtprotonen von **8b** im Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** bei der Verdünnungstitration in CD_2Cl_2; das oberste Spektrum zeigt die reine Pinzette **8b** das unterste Spektrum ist das Spektrum der Stammlösung (c_0 [**8b**] = 1.742 $\cdot 10^{-3}$ M^{-1} und c_0 [**(D0)$_2$B^{2+}**] = 1.893 $\cdot 10^{-3}$ M^{-1}).

Nach der Verdünnungstitration ergab sich für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Dichlormethan eine Assoziationskonstante von K_a = 8400 ± 1100 M^{-1} und damit eine Gibbs-Assoziationsenthalpie von ΔG = -5.4 kcal/mol. Exemplarisch sind auch hier zwei Titrationskurven dargestellt.

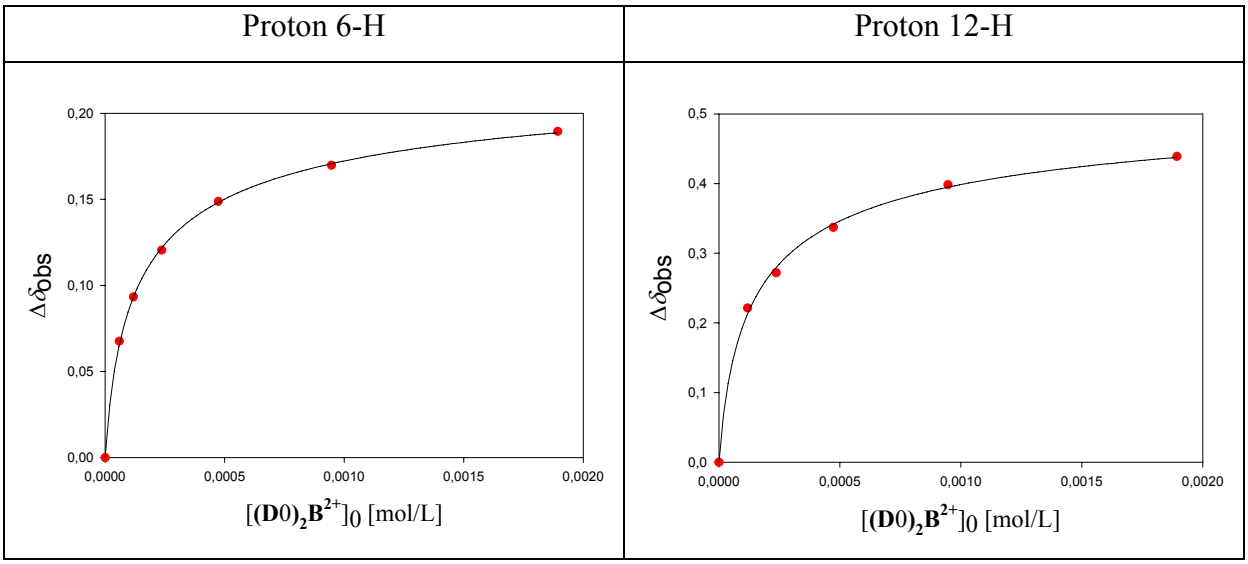
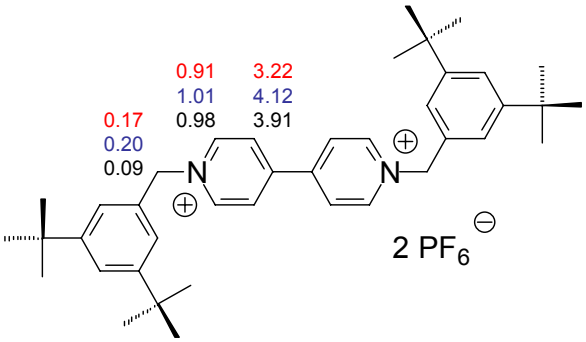


Abb. 2.14: Experimentelle (•) und berechnete (-) chemische Verschiebung $\Delta\delta_{obs}$ der Rezeptorprotonen von 8b in Abhängigkeit von der Konzentration des Substrates **8b** in CD_2Cl_2 bei 25°C. Die Auswertung anhand der Wirtprotonen 6-H und 12-H ist dargestellt.

In der folgenden Tabelle sind die ermittelten Assoziationskonstanten K_a und die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$ für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in verschiedenen Lösungsmitteln vergleichend dargestellt. Die Werte für die Mischung aus Acetonitril/Dichlormethan (4:1) sind hier der Vollständigkeit halber mit aufgeführt. Sie wurden mittels temperaturabhängiger ^{1}H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Die entsprechenden Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt (S. 323).

Tabelle 2.3: Vergleich der Assoziationskonstanten (K_a) und Sättigungsverschiebungen ($\Delta\delta_{max}$-Werte) für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in verschiedenen Lösungsmitteln.

(D0)$_2$B^{2+} mit $\Delta\delta_{max}$-Werten	Lösungs-mittel	K_a [M^{-1}]	ΔG [kcal/mol]
	CD_2Cl_2	8400 ± 1100	- 5.4
	Aceton/ $CDCl_3$ 2:1	730 ± 73	- 3.9
	Acetonitril/ CD_2Cl_2 4:1	500 ± 50	- 3.7

2.2.2.2 Job-Plot-Analyse des Komplexes *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** mit der Pinzette **8b**

Die ^{1}H-NMR-Titrationsdaten wurden unter der Annahme einer (1:1)-Komplex-Stöchiometrie ausgewertet. Mit Hilfe einer Job-Plot-Analyse, wurde diese Annahme nun überprüft.
Für die Komplexbildung mit beliebiger Stöchiometrie eines Rezeptors mit einem Substrat gilt:

$$m \cdot \mathrm{R} + n \cdot \mathrm{S} \quad = \quad \mathrm{R_m S_n} \tag{8}$$

mit R = Rezeptor
S = Substrat
m, n = Stöchiometriefaktoren

Zur Untersuchung der Komplexstöchiometrie nach dem Job-Verfahren werden äquimolare Lösungen ($[\mathrm{R}]_0 = [\mathrm{S}]_0$) des Rezeptors und des Substrats in einer Mischung aus Aceton-d_6 und $CDCl_3$ (2:1) hergestellt. Durch Mischen unterschiedlicher Volumina beider Stammlösungen werden unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse von $[\mathrm{R}]_0$ zu $[\mathrm{S}]_0$ erzeugt, wobei die Gesamtvolumina der Proben jeweils konstant bleiben. Von jeder Lösung wird ein 500 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen und die chemisch induzierte Verschiebung der Substratprotonen $\Delta\delta$ verfolgt, die in direkter Abhängigkeit zur Komplexkonzentration $[\mathrm{R_m S_n}]$ steht, die sich aus den verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ergibt. Eine Auftragung von χ $\Delta\delta$ oder $[R_m S_n]$ gegen $\chi = [S]_0 / ([R]_0 + [S]_0)$ ergibt eine Kurve, die die Abszisse bei χ = 0 und χ = 1 schneidet und ein Maximum bei χ_{max} (siehe Gleichung (9)) besitzt. Das Maximum dieser Kurve und somit die maximale Komplexkonzentration entspricht einem speziellen Stoffmengenverhältnis von m/n und somit einer speziellen Komplexstöchiometrie.

$$\chi_{\max} = \frac{n}{n+m} \tag{9}$$

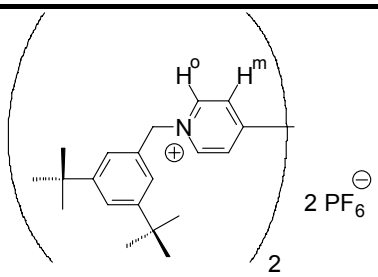
Für einen 1:1 Komplex wird also ein Maximum der Kurve bei χ = 0.5 erwartet. Die Auswertung der Protonen H^o und N^+-CH_2 des Substrates (Abb. 2.15 und 2.16) ergibt Job-Plots mit dem Maximum bei χ = 0.5. Die in den Abbildungen 2.15 und 2.16 durchgezogenen

Linien entsprechen dem theoretischen Kurvenverlauf, der nach Gleichung (10) mit den aus der ^{1}H-NMR-Titration ermittelten Werten von $\Delta\delta_{max}$ = 1.01 für H^o bzw. 0.215 für N$^+$-CH$_2$ erhalten wurde.

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\delta_{max}}{[S]_0} \cdot \left(\frac{1}{2}\left([R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a} \right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left([R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a} \right)^2 - [R]_0 \cdot [S]_0} \right) \quad (10)$$

Dabei wurde die Assoziationskonstante so variiert, dass sich eine möglichst gute Anpassung an die experimentellen Daten ergibt. Für das Proton H^o ergibt sich die beste Anpassung durch eine angenommene Assoziationskonstante von 630 M^{-1} und für N$^+$-CH$_2$ durch einen Wert von 580 M^{-1}. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen diese beiden Werte sehr gut überein. Allerdings sind sie etwas niedriger als der Wert von 730 M^{-1}, der aus der Titration ermittelt wurde. Diese Probleme, die experimentellen Ergebnisse des Job-Plot-Experiments mit der Theorie in Einklang zu bringen, sind auch in der Literatur häufig anzutreffen. Man hat bisher noch keine Erklärung für diese Beobachtungen gefunden und gibt in den Job-Plot-Abbildungen neben den experimentellen Werten nur eine Linie an, welche das Auge des Lesers führen soll.

Tabelle 2.4: Experimentelle Daten des Job-Plots des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton/$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C

	χ	δ_{obs} (H^o)	$\Delta\delta_{obs}$	$\chi\Delta\delta_{obs}$
	0.1	8.878	0.576	0.058
	0.2	8.867	0.587	0.117
(D0)$_2$B^{2+}	0.3	8.919	0.535	0.161
[8b]$_0$ = 1.7 · 10^{-3} mol · L^{-1}	0.4	8.975	0.479	0.192
[(D0)$_2$B^{2+}]$_0$ = 1.7 · 10^{-3} mol · L^{-1}	0.5	9.053	0.401	0.201
Lösungsmittel: Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	0.6	9.142	0.312	0.187
δ_0 (**(D0)$_2$B^{2+}**-H^o) = 9.454	0.7	9.246	0.208	0.146
$\Delta\delta_{max}$ (**(D0)$_2$B^{2+}**-H^o) = 1.01	0.8	9.387	0.067	0.054
T = 25°C	0.9	9.435	0.019	0.017

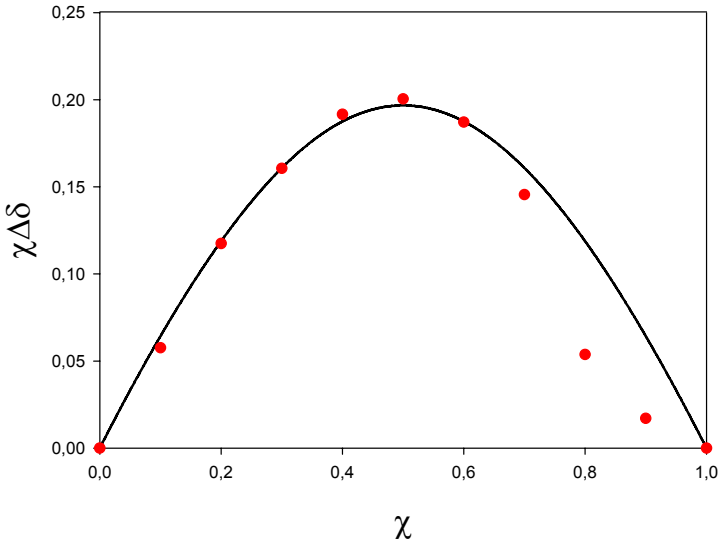
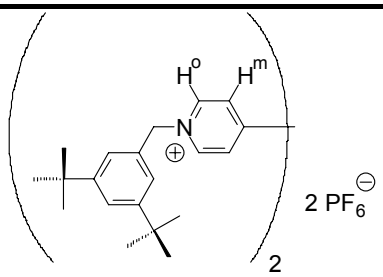


Abb. 2.15: Job-Plot des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C. (rote Punkte) = experimentelle Daten; (-) berechnete Kurve für K_a = 630 M^{-1} und $\Delta\delta_{max}$ = 1.01 ermittelt aus der ^{1}H-NMR-Titration für Proton H^o.

Tabelle 2.5: Experimentelle Daten des Job-Plots des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton/$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C

	χ	δ_{obs} (N^+-C<u>H</u>$_2$)	$\Delta\delta_{obs}$	$\chi\Delta\delta_{obs}$
	0.1	5.990	0.080	0.008
	0.2	5.974	0.096	0.019
(D0)$_2$B^{2+}	0.3	5.973	0.097	0.029
[8b]$_0$ = 1.7 · 10^{-3} mol · L^{-1}	0.4	5.981	0.089	0.036
[(D0)$_2$B^{2+}]$_0$ = 1.7 · 10^{-3} mol · L^{-1}	0.5	5.993	0.077	0.039
Lösungsmittel: Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	0.6	6.010	0.060	0.036
δ_0 (**(D0)$_2$B^{2+}**-N^+CH_2) = 6.070	0.7	6.025	0.045	0.032
$\Delta\delta_{max}$ (**(D0)$_2$B^{2+}**-N^+CH_2) = 0.215	0.8	6.048	0.022	0.018
T = 25°C	0.9	6.061	0.009	0.008

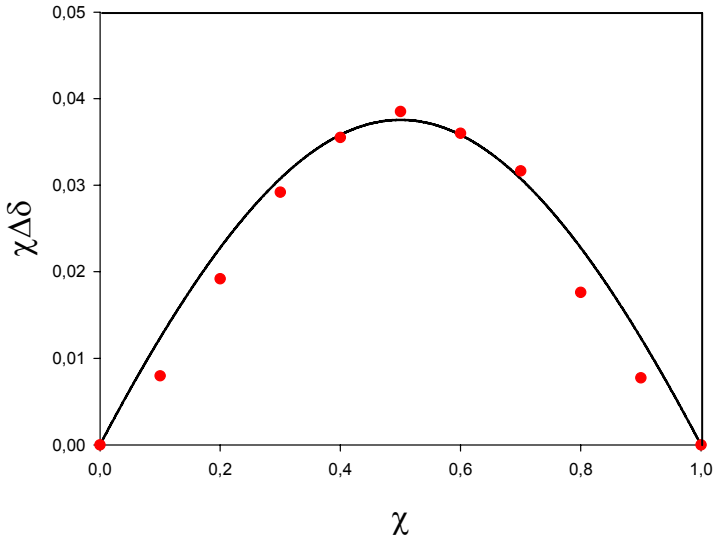
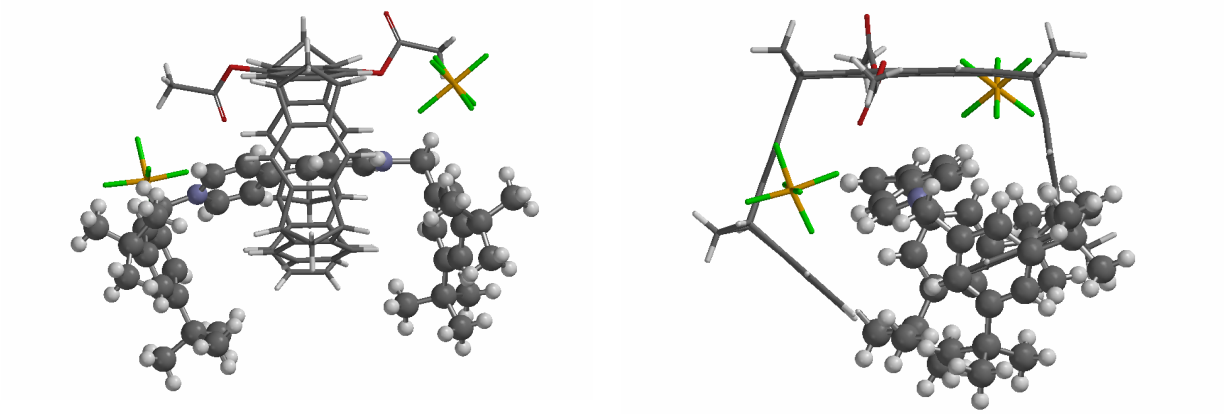


Abb. 2.16: Job-Plot des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C. (rote Punkte) = experimentelle Daten; (-) berechnete Kurve für K_a = 580 M^{-1} und $\Delta\delta_{max}$ = 0.215 ppm ermittelt aus der ^{1}H-NMR-Titration für Proton N^+-CH_2.

2.2.2.3 Kristallstrukturanalyse des Komplexes des *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** mit der Pinzette **8b**.

Nachdem mit der Job-Plot-Analyse bestätigt wurde, dass ein 1:1-Komplex vorliegt, sollte untersucht werden, welche Struktur dieser Komplex aufweist. In Lösung ergeben sich aus den ermittelten maximal komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ erste Informationen über die Komplexstruktur. Besonders geeignet, um die genaue Struktur zu ermitteln, ist eine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen des Komplexes, die einen Einblick in die Struktur im Festkörper geben.

Aus einer Mischung aus Chloroform und Aceton konnten orangefarbene Kristalle des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** erhalten werden, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet waren. In der folgenden Abbildung ist die erhaltene Struktur des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** dargestellt.



(D0)$_2$B^{2+}@8b Seitenansicht **(D0)$_2$B^{2+}@8b** Frontansicht

Abb. 2.17: Einkristallstrukturanalyse des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b.**

Man erkennt, dass sich der Bipyridinium-Kern des Substratmoleküls **(D0)$_2$B^{2+}** in der Kavität der Pinzette **8b** befindet und dass zwei PF_6-Gegenionen direkt koordiniert sind. Betrachtet man die Seitenansicht, so sieht man weiterhin, dass sich ein Pyridinium-Ring außerhalb und der andere innerhalb der Pinzette befindet. Die Ausrichtung des Ringes in der Kavität ist nahezu parallel zur Spacereinheit. Die großen **D0**-Substituenten falten sich in Richtung des Seitenarmes der Pinzette **8b** zurück, der im Bezug auf die Spacereinheit der unsubstituierten Seite zugeordnet wird. Dadurch verliert sie die ansonsten hochsymmetrische Grundform und wirkt etwas verzerrt. Die zwei Acetoxy-Substituenten an der Spacereinheit zeigen zwei

Orientierungen. Die eine zeigt nach unten zur Klammerkavität und die andere nach oben. Aufgrund der beobachteten Elektronendichte-Verteilung ist es aber auch möglich, dass beide Acetoxy-Gruppen nach oben zeigen. Dies konnte hier nicht abschließend geklärt werden.

Zieht man nun zum Vergleich die $\Delta\delta_{max}$-Werte hinzu, so kann abgeschätzt werden, ob die Struktur, die für den Komplex im Festkörper gefunden wurde, auch in Lösung vorliegt.

In der folgenden Abbildung sind sowohl die maximal komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Gastsignale und die nach Gleichung (11) daraus berechneten maximal komplex-induzierten Verschiebungen der Wirtsignale für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** dargestellt.

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{obs,1}}{\Delta\delta_{max,1}} = [R]_0 \frac{\Delta\delta^{R}_{obs,n}}{\Delta\delta^{R}_{max,n}} \tag{11}$$

$$\Rightarrow \Delta\delta^{R}_{max,n} = \frac{[R]_0}{[S]_0} \cdot \frac{\Delta\delta_{max,1}}{\Delta\delta_{obs,1}} \cdot \Delta\delta^{R}_{obs,n} \tag{12}$$

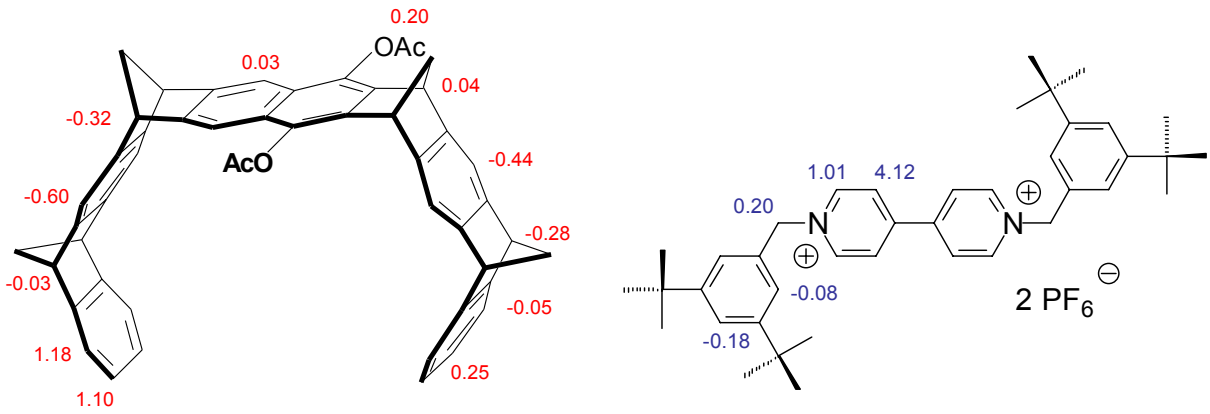


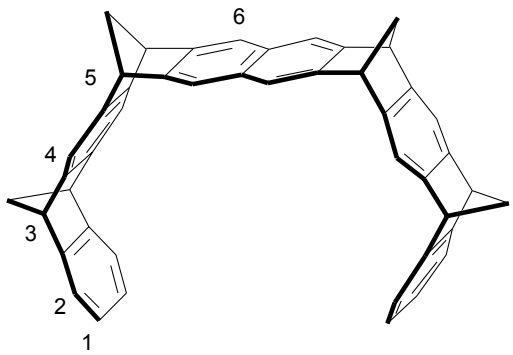
Abb 2.18: Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Wirtprotonen von **8b** und der Substratprotonen von **(D0)$_2$B^{2+}** im Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ 2:1.

Man erkennt, dass in Lösung die Wirtsignale des Seitenarms der unsubstituierten Seite der Pinzette deutlich stärker verschoben werden als die des anderen Seitenarms. Dies wird auch nach der Kristallstrukturanalyse erwartet. Auch die Arylprotonen des Substrates **(D0)$_2$B^{2+}** erfahren eine Verschiebung, was auf eine Wechselwirkung mit dem Seitenarm der Pinzette durch Rückfaltung dieser Reste spricht. Dass für das symmetrische Substrat, welches in der Kristallstruktur unsymmetrisch gebunden ist, keine unterschiedlichen Signale gefunden werden, ist auf dynamische Prozesse zurückzuführen.

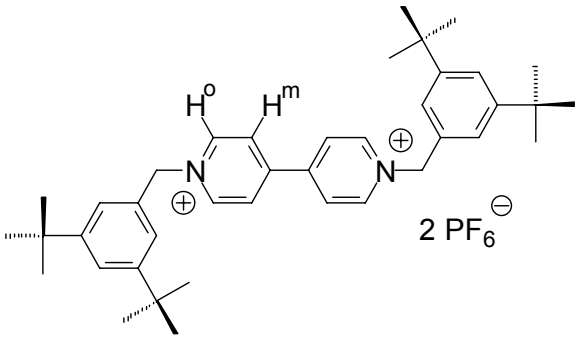
2.2.2.4 Einfluss von Substituenten auf die Komplexbildung mit der Pinzette **8b**

2.2.2.4.1 Komplexbildung des *N,N*-Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-4,4'-bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** mit der Pinzette **8a**

Um den Substituenteneinfluss auf die Komplexbildungseigenschaften zu untersuchen, wurde neben der diacetoxy-substituierten Pinzette **8b** auch die unsubstituierte, so genannte „nackte" Pinzette **8a,** als Rezeptor verwendet.



8a



(D0)$_2$B^{2+}

Abb. 2.19: Die unsubstituierte („nackte") Pinzette **8a** und das Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}**.

Zunächst sollte die Komplexbildung der Pinzette **8a** mit dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** zu Vergleichszwecken sowohl in reinem Dichlormethan als auch in einer Mischung aus Aceton und Dichlormethan (2:1) untersucht werden.

Als erstes wurden äquimolare Mengen der Pinzette **8a** und **(D0)$_2$B^{2+}** in Dichlormethan zusammengegeben. Dabei färbte sich die Lösung zunächst orange, aber nach einigen Sekunden bildete sich ein orange-farbener Niederschlag, der dem Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8a** zugeordnet werden konnte. Die überstehende Lösung wurde NMR-spektroskopisch vermessen und Spuren des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8a** konnten auch in Lösung nachgewiesen werden.

Eine Verdünnungstitration konnte also für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8a** in Dichlormethan nicht durchgeführt werden.

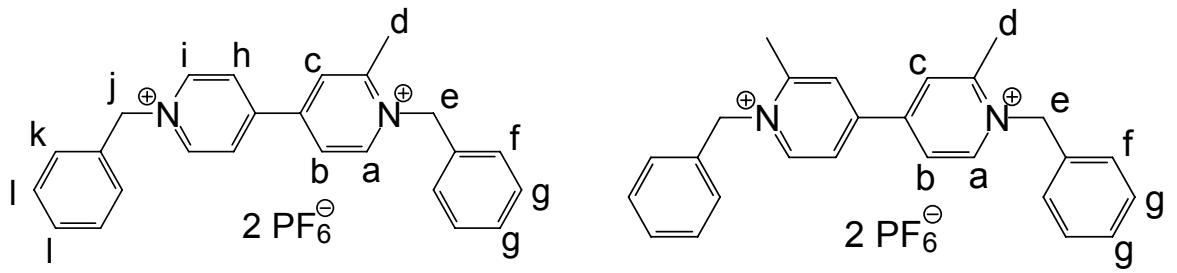
In Aceton/Dichlormethan (2:1) wurden ebenfalls die Pinzette **8a** und das Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** in äquimolarem Verhältnis vorgelegt. Die reine Pinzette **8a**, die in diesem Lösungsmittelgemisch nur sehr schlecht löslich, ist wird in Lösung gebracht, aber auch hier

bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der ebenfalls dem Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8a** zugeordnet werden konnte. Ein gewisser Anteil des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8a** liegt in Lösung vor, was NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Eine Verdünnungstitration, zur Bestimmung der Komplexstabilität, konnte aber auch in diesem Fall nicht durchgeführt werden.

2.2.2.4.2 Methylsubstituenten am Bipyridinium-Kern

Bevor nun der Einfluss von dendritischen Resten höherer Generation untersucht wurde, sollte zunächst der Einfluss von Substituenten, die direkt am Bipyridinium-Kern angebunden sind auf die Komplexstabilität untersucht werden, da in unserer Arbeitsgruppe bereits Untersuchungen dieser Substrate mit der Trimethylenklammer **10** durchgeführt worden waren.[132]

Dabei wurden das einfach und zweifach in *ortho*-Position methylierte Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$MeB^{2+}** bzw. **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}** in Bezug auf ihre Komplexbildung mit der Pinzette **8b** im Vergleich zur Trimethylenklammer **10** untersucht.



(D0')$_2$MeB^{2+} **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**

Abb. 2.20: Die an der Bipyridinium-Einheit in *ortho*-Position mit einer Methylgruppe substituierten Bipyridinium-Salze **(D0')$_2$MeB^{2+}** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**.

Für die Komplexe mit der Trimethylenklammer **10** ergab sich kein signifikanter Unterschied für die Komplexierungseigenschaften in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster. Die Frage, die sich hier stellte war, ob die Komplexierung der substituierten Bipyridinium-Salze **(D0')$_2$MeB^{2+}** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}** durch die Diacetoxy-Naphthalinpinzette im Vergleich zur Trimethylenklammer **10** einen Einfluss auf die Stabilität hat, da die Substratmoleküle in der Kavität der Pinzette **8b** nicht senkrecht sondern waagerecht zur zentralen Spacer-Einheit der Klammer ausgerichtet sind.

Zunächst wurden Spektren der 1:1-Komplexe der beiden Substrate **(D0')$_2$MeB^{2+}** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}** mit der Pinzette in Aceton/Chloroform (2:1) aufgenommen, um einen direkten Vergleich zum unsubstituierten **(D0)$_2$B^{2+}** zu erhalten.

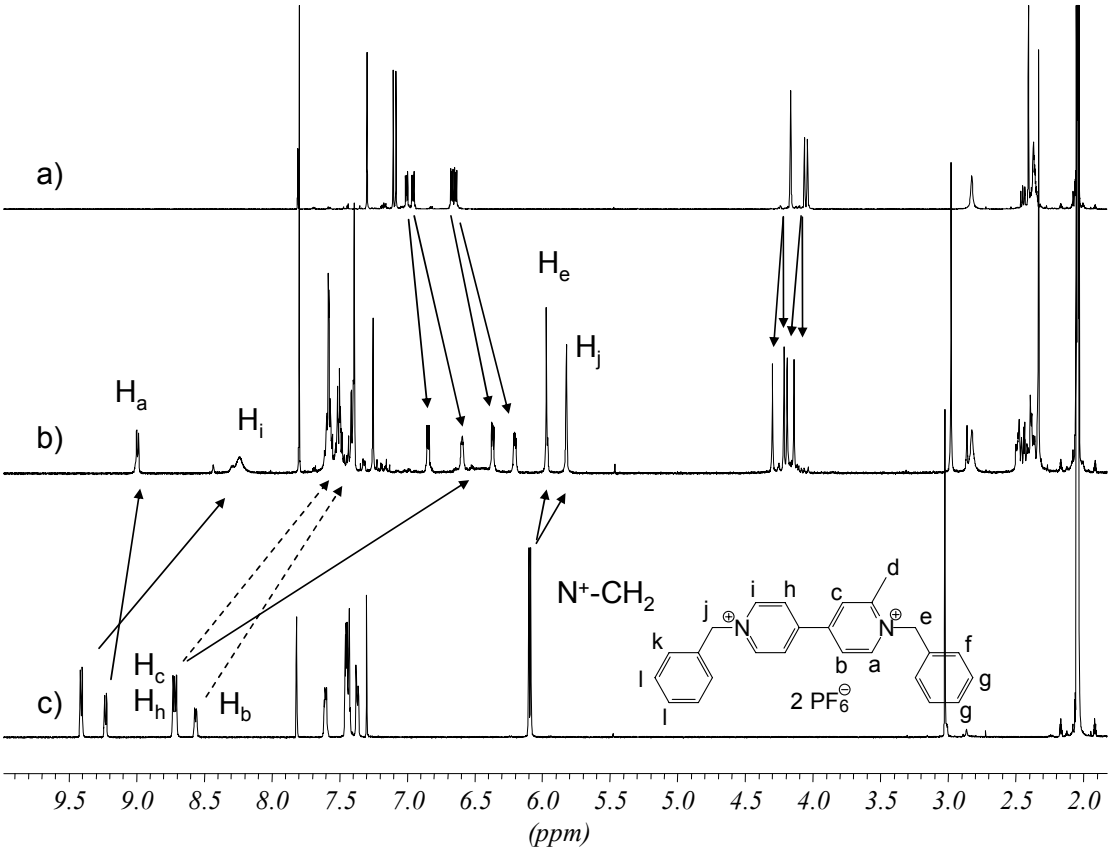


Abb. 2.21: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) a) der molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = $7.60 \cdot 10^{-3}$ M) und dem Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$MeB^{2+}** (c_0 = $9.88 \cdot 10^{-3}$ M) und c) dem Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$MeB^{2+}**.

Das Spektrum der 1:1-Mischung aus **(D0')$_2$MeB^{2+}** und Pinzette **8b** zeigt, dass die Signale der Protonen des unsubstituierten Pyridinium-Ringes (H_i und H_h) deutlich stärker hochfeldverschoben sind, als die des methylsubstituierten Ringes (H_a, H_b und H_c). Die Signale der unterschiedlichen N^+-CH_2-Gruppen sind im Spektrum des reinen Gastes **(D0')$_2$MeB^{2+}** in ihrer Lage nahezu identisch. Im Komplex **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** erkennt man aber auch hier deutlich die stärkere Hochfeldverschiebung des N^+-CH_2-Signals, welches an den unsubstituierten Ring gebunden ist. Diese Befunde sprechen dafür, dass der unsubstituierte Pyridinium-Ring von der Pinzettenkavität bevorzugt gebunden wird. Der Ring mit der sperrigen Methylgruppe wird schwächer gebunden, da sterische Wechselwirkungen zur Abstoßung des Ringes führen. Da aber auch für diesen Ring noch Verschiebungen der Signale

beobachtet wurden, ist der Shuttle-Prozess, wie man ihn schon für das Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** beobachtet hatte, nicht aufgehoben.

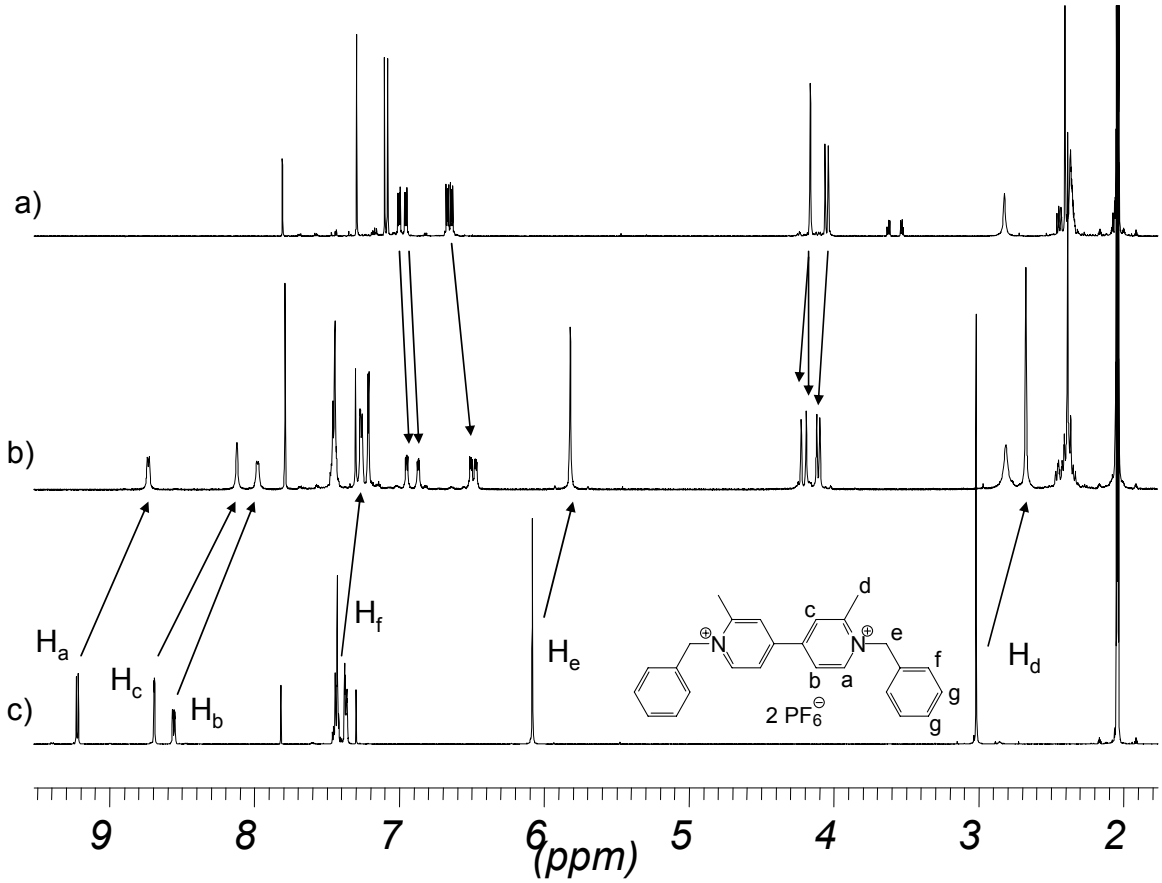


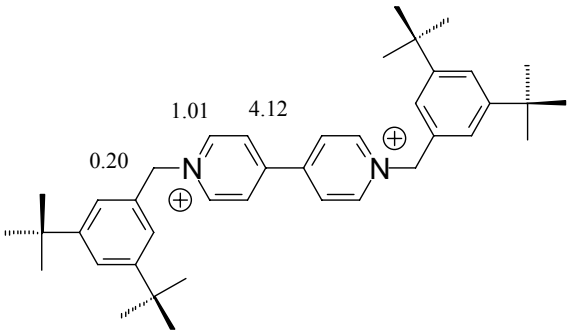
Abb. 2.22: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) a) der molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = 7.60 · 10^{-3} M) und dem Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}** (c_0 = 9.12 · 10^{-3} M) und c) dem Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**.

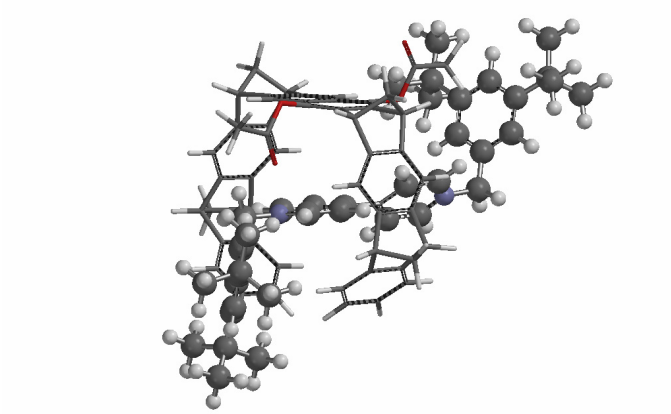
Die Untersuchung der 1:1-Mischung der Pinzette **8b** mit dem mit zwei Methylgruppen substituierten Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}** zeigt auch für dieses Substrat eine Komplexbildung. Dabei werden die Signale von H_b und H_c stärker verschoben als das von H_a. Weiterhin beobachtet man die Hochfeldverschiebung der Signale der CH_3 (H_d)- und der N^+CH_2-Gruppen (H_e). Erstaunlicherweise ergibt sich auch für H_f eine leichte Hochfeldverschiebung, was in den bisher untersuchten Komplexen der Bipyridinium-Salze noch nicht der Fall war.

Um die beiden Komplexe **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** in ihrer Stabilität und Struktur vergleichen zu können wurden Titrationen mit konstanter Gastkonzentration

durchgeführt. Dabei ergeben sich zunächst die Assoziationskonstanten K_a, die eine Aussage über die unterschiedliche Komplex-Stabilität liefern konnten. Der Komplex **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** mit dem einfach substituierten Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$MeB^{2+}** ist mit einer Assoziationskonstante von K_a = 2400 M^{-1} wesentlich stabiler als der des zweifach methylierten Bipyridinium-Salzes **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** mit einer K_a von 140 M^{-1}. Das unsubstituierte Di-*tert*-butylbenzyl-bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** weist im Vergleich dazu eine Assoziationskonstante von K_a = 730 M^{-1} auf.

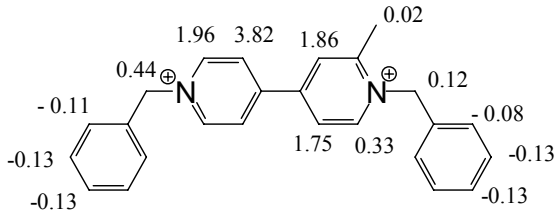
In Abb. 2.23 sind die berechneten Strukturen, die ermittelten Assoziationskonstanten und die ermittelten maximalen komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der drei Systeme **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b**, **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** und **(D0)$_2$B^{2+}@8b** vergleichend dargestellt.

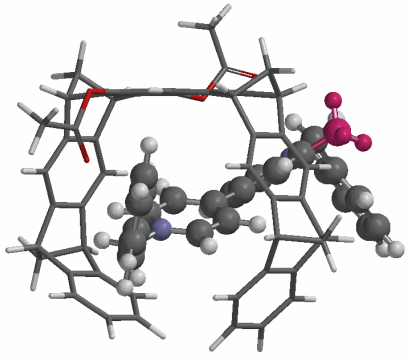




K_a = 730 M^{-1}

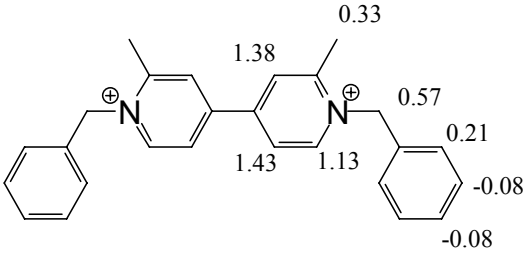
(D0)$_2$B^{2+}@8b

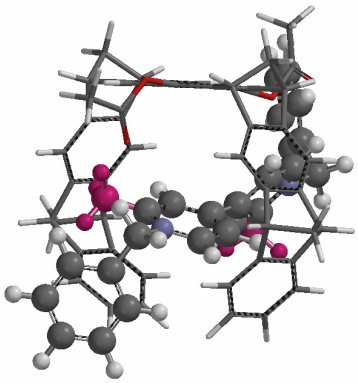




K_a = 2400 M^{-1}

(D0')$_2$MeB^{2+}@8b





K_a = 140 M^{-1}

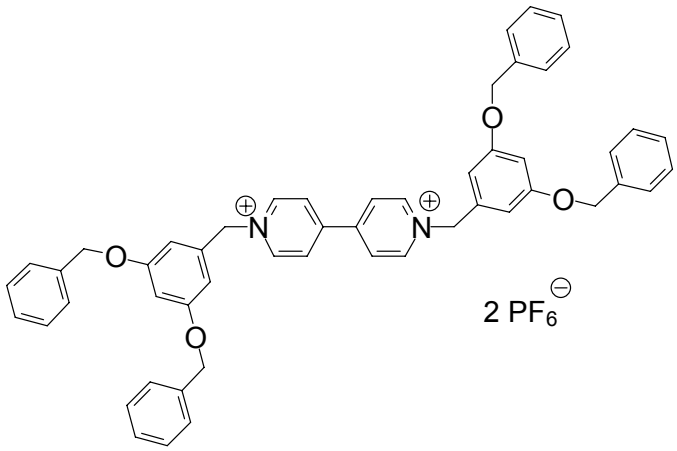
(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b

Abb. 2.23: Mit Kraftfeldmethoden (MMFF94, Konformerensuche) berechnete Strukturen der Komplexe **(D0)$_2$B^{2+}@8b**, **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** und ihre Assoziationskonstanten K_a und die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$.

Man beobachtet, dass kleine strukturelle Änderungen des Substrates sich deutlich auf die Stabilität der Komplexe auswirken, was auf unterschiedliche Komplexstrukturen zurückgeführt werden kann.

2.2.2.4.3 Mit dendritischen Resten substituierte Bipyridinium-Salze

Nach der Untersuchung der Komplexstabilität und -struktur der Komplexe **$(D0)_2B^{2+}$@8b**, **$(D0)_2B^{2+}$@8a, $(D0')_2MeB^{2+}$@8b und $(D0')_2Me_2B^{2+}$@8b** wurde im Folgenden der Einfluss von dendritischen Resten höherer Generation auf die Komplexierungseigenschaften der Pinzette **8b** mit Bipyridinium-Salzen untersucht. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen standen das Bipyridinium-Salz der ersten Generation **$(D1)_2B^{2+}$** und das der dritten Generation **$(D3)_2B^{2+}$** zur Verfügung. Das dendritische Bipyridinium-Salz der dritten Generation **$(D3)_2B^{2+}$** stellte sich allerdings in Voruntersuchungen mit der Pinzette **8b** als zu groß heraus, um es NMR-spektroskopisch genauer zu untersuchen. Die erhaltenen ^{1}H-NMR-Spektren einer 1:1-Mischung aus Substrat **$(D3)_2B^{2+}$** und Rezeptor **8b** waren sehr unübersichtlich und die Signale, die für eine Komplexierung des Substrates **$(D3)_2B^{2+}$** sprechen, waren nicht zu erkennen, da sie entweder sehr breit waren oder von anderen Signalen überlagert wurden.
Allerdings konnten die beiden Substanzen **$(D2)_2B^{2+}$** und **$(D3)_2B^{2+}$** mittels fluoreszenzspektroskopischer Titration im Bezug auf ihre Komplexstabilität hin untersucht werden. Diese Messungen wurden freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Vincenzo Balzani in Bologna durchgeführt. (vgl. Kapitel 2.2.3)



$(D1)_2B^{2+}$

Abb. 2.24: Das mit dendritischen Resten vom Fréchet-Typ der ersten Generation symmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz **$(D1)_2B^{2+}$**.

Zunächst wurde eine 1:1-Mischung des Bipyridinium-Salzes, substituiert mit dendritischen Resten der ersten Generation, **$(D1)_2B^{2+}$** mit der Pinzette **8b** in einer Mischung aus

Aceton/Dichlormethan (2:1) untersucht, da dieses Substrat in Chloroform bzw. Dichlormethan nicht löslich ist. Dieses Lösungsmittel bietet aber für die folgenden Untersuchungen den Vorteil, dass es bei tiefen Temperaturen bis zu -105°C nicht einfriert und, dass die Ergebnisse durchaus mit denen für die Mischung aus Aceton und Chloroform vergleichbar sind.

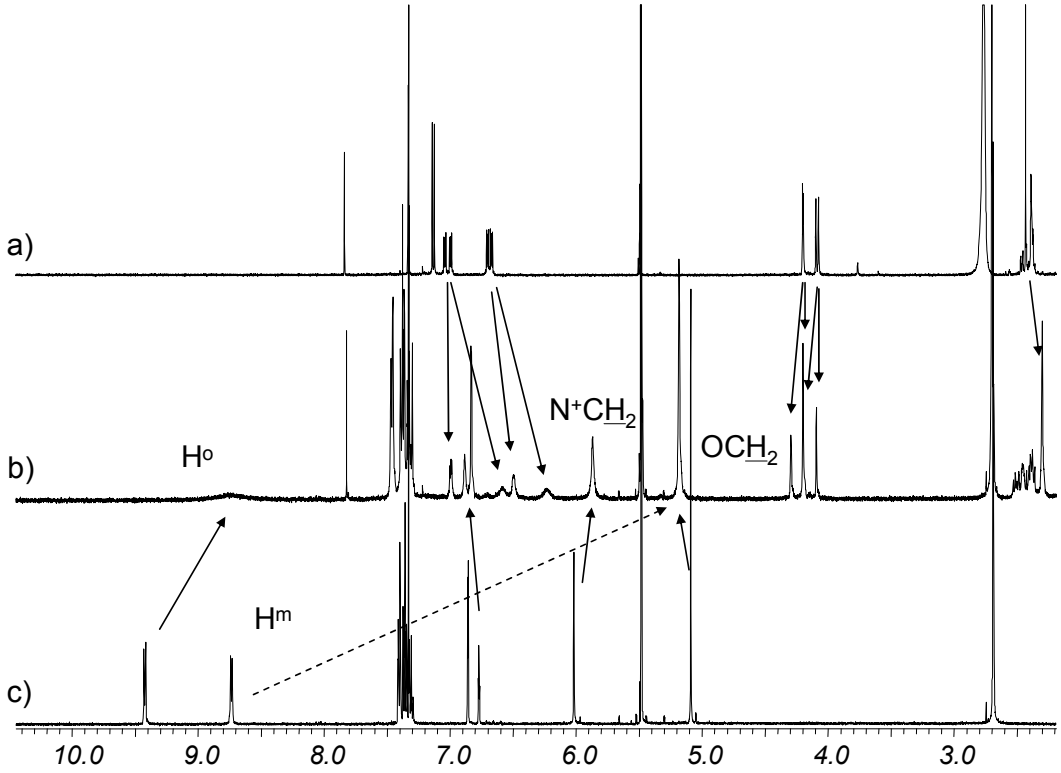
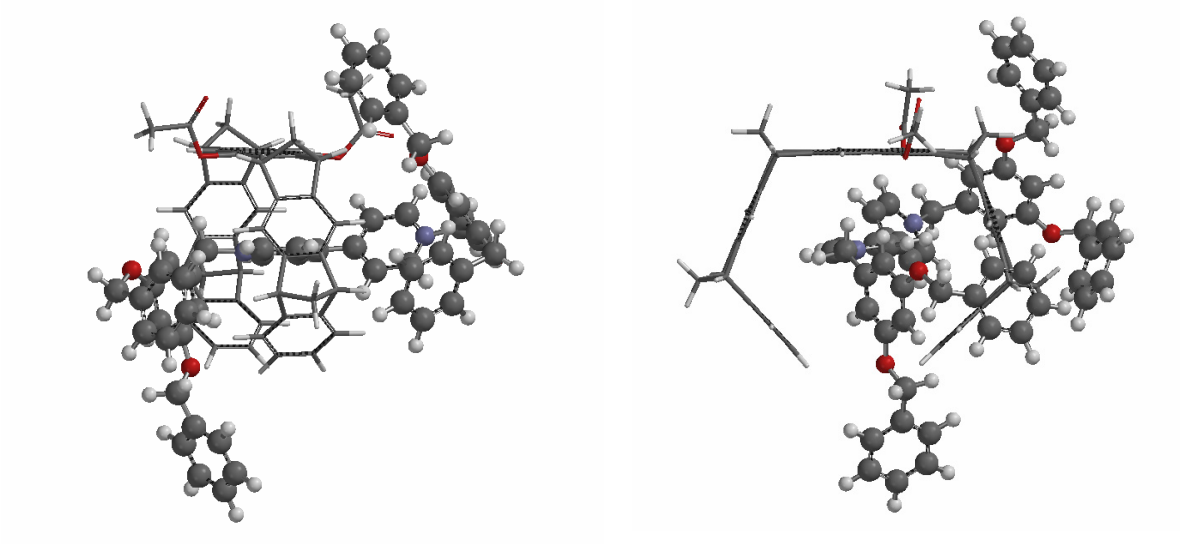


Abb. 2.25: ^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) a) der molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = $1.1 \cdot 10^{-3}$ M) und dem Bipyridinium-Salz **(D1)$_2$B^{2+}** (c_0 = $1.3 \cdot 10^{-3}$ M) und c) **(D1)$_2$B^{2+}**.

Betrachtet man das ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **(D1)$_2$B^{2+}@8b** in Abb. 2.25 b, so lässt sich die Ähnlichkeit zum ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** der Pinzette **8b** mit dem Bis-(3,5-di-*tert*-butylbenzyl)-Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** sehr gut erkennen. Die Signale der Substratprotonen H^o, H^m und der N^+CH_2-Gruppe erfahren eine Hochfeldverschiebung im Komplex, wobei hier das Signal der H^m-Protonen so breit ist, dass es leider bei Raumtemperatur nicht zu detektieren ist. Also befindet sich auch in diesem Komplex die Bipyridinium-Einheit in der Kavität der Pinzette **8b**. Allerdings kann in diesem Fall eine weitere Verschiebung beobachtet werden. Die OCH_2-Gruppen, die sich außerhalb der Kavität befinden, erfahren eine Tieffeldverschiebung, was auf den Kontakt mit der

konvexen (äußeren) Seite der Pinzette **8b** hindeutet. Kraftfeldrechnungen bestätigen, dass sich die dendritischen Reste um die Pinzette **8b** herum organisieren.



(D1)$_2$B^{2+}@8b (Seitenansicht) **(D1)$_2$B^{2+}@8b** (Frontansicht)

Abb. 2.26: Mittels Kraftfeldmethoden (MMFF94, Konformerensuche) berechnete Minimumstruktur des Komplexes **(D1)$_2$B^{2+}@8b**.

Da das Substrat **(D1)$_2$B^{2+}** alleine in der Mischung aus Aceton und Dichlormethan (2:1) nur schlecht löslich ist und erst durch Zugabe der Pinzette **8b** als Lösungsvermittler vollständig in Lösung geht und die Signale des Substrates **(D1)$_2$B^{2+}** so breit sind, dass sie im Verlauf einer Titration mit konstanter Gastkonzentration kaum zu verfolgen wären, wurde eine Verdünnungstitration durchgeführt. Dabei ergab sich eine Assoziationskonstante von K_a = 1640 ± 200 M^{-1}. Im Vergleich zum Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** ist dieser Komplex **(D1)$_2$B^{2+}@8b** also in etwa doppelt so stabil. Die maximalen komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ zeigen den gleichen Trend. Die Verschiebung der Signale der H^o-Protonen bzw. die N$^+$CH$_2$-Gruppe betragen für den Komplex **(D1)$_2$B^{2+}@8b** 1.35 ppm bzw. 0.28 ppm, im Gegensatz zu 0.91 ppm und 0.17 ppm für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** mit dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** ohne dendritische Reste.

Bei genauerer Analyse der Spektren der Verdünnungstitration sieht man, dass die Signale der Brückenkopfprotonen von 10-H und 5-H wesentlich stärker verschoben werden, als das Signal von 3-H. Das Signal von 8-H wird hingegen nahezu gar nicht verschoben. Die Zuordnung erfolgte hier durch den Vergleich der einzelnen Spektren der Verdünnungsreihe mit dem Spektrum der reinen Pinzette **8b** in Aceton/Dichlormethan (2:1) (siehe Abb. 2.25a).

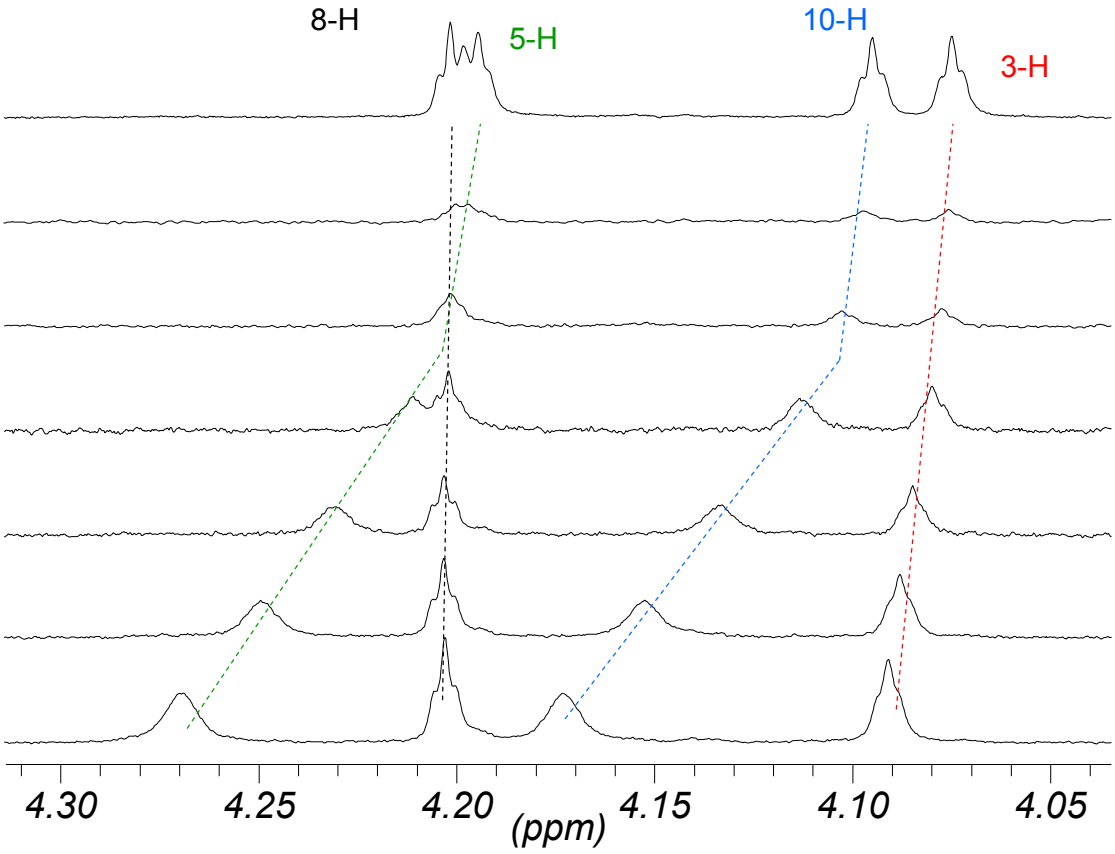
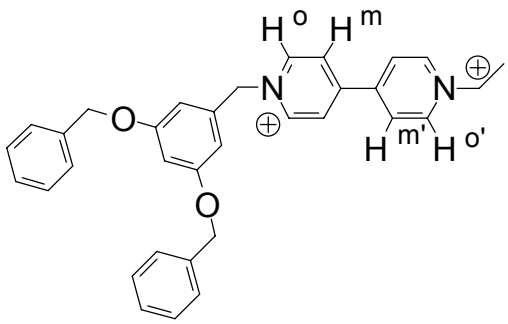


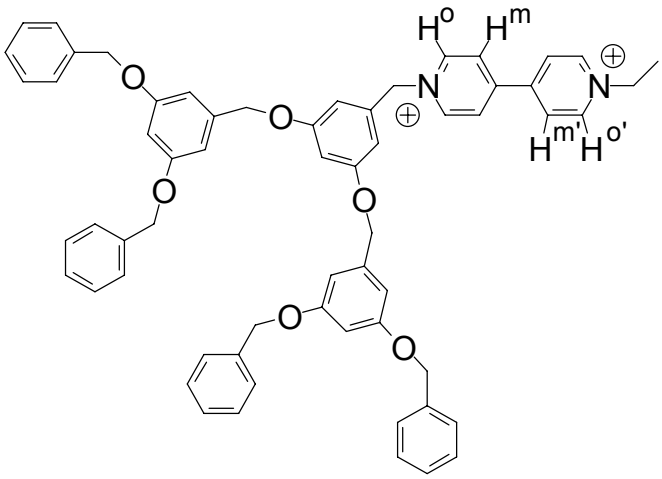
Abb. 2.27: Ausschnitt der ^{1}H-NMR-Spektren der Verdünnungstitration und des Spektrums der reinen Pinzette **8b** (ganz oben), der die Verschiebung der Signale der Brückenkopfprotonen der Pinzette **8b** zeigt.

Im Vergleich zur Verschiebung der Signale der Brückenkopfprotonen des Bipyridinium-Salzes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ergibt sich also für dieses System eine andere Reihenfolge der Signale.

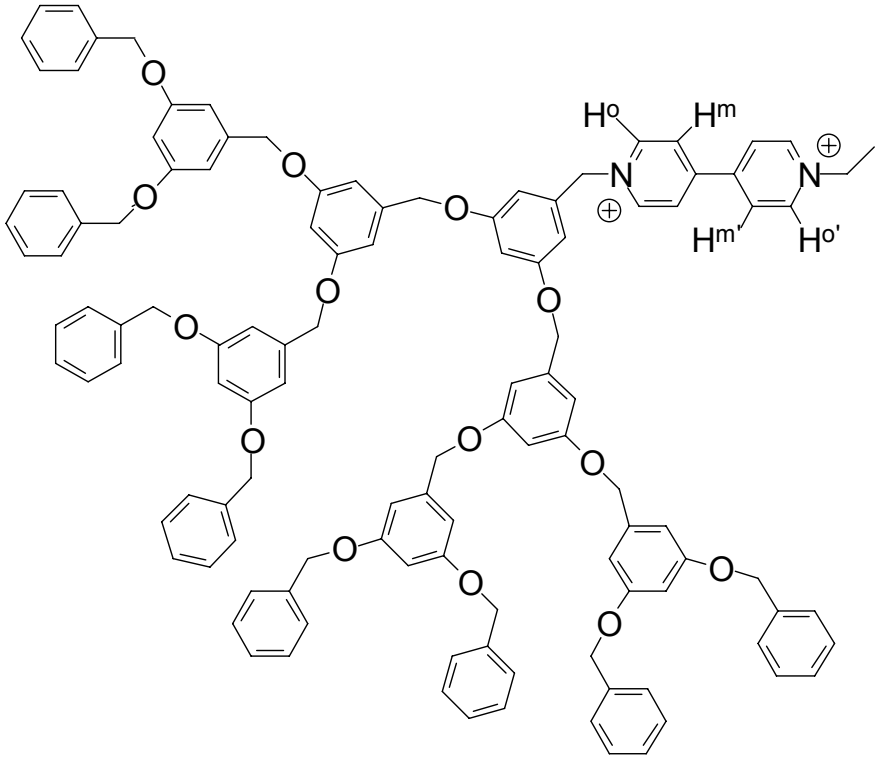
Nachdem der Einfluss der dendritischen Reste auf das Komplexierungsverhalten der Pinzette **8b** auf das symmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ untersucht worden war, wurde nun der Effekt eines unsymmetrischen Substitutionsmusters untersucht.
Dazu standen die in Abbildung 2.28 dargestellten Substrate $\mathbf{D1B^{2+}}$, $\mathbf{D2B^{2+}}$ und $\mathbf{D3B^{2+}}$ der ersten, zweiten und dritten Generation zur Verfügung.



D1B^{2+}



D2B^{2+}



D3B^{2+}

Abb. 2.28: Unsymmetrisch substituierte Bipyridinium-Salze der ersten **D1B^{2+}**, zweiten **D2B^{2+}** und dritten **D3B^{2+}** Generation.

Die ersten Messungen dieser drei Substanzen wurden in Aceton durchgeführt, da sie sich so wie auch der Rezeptor **8b** in diesem Lösungsmittel gut lösen.

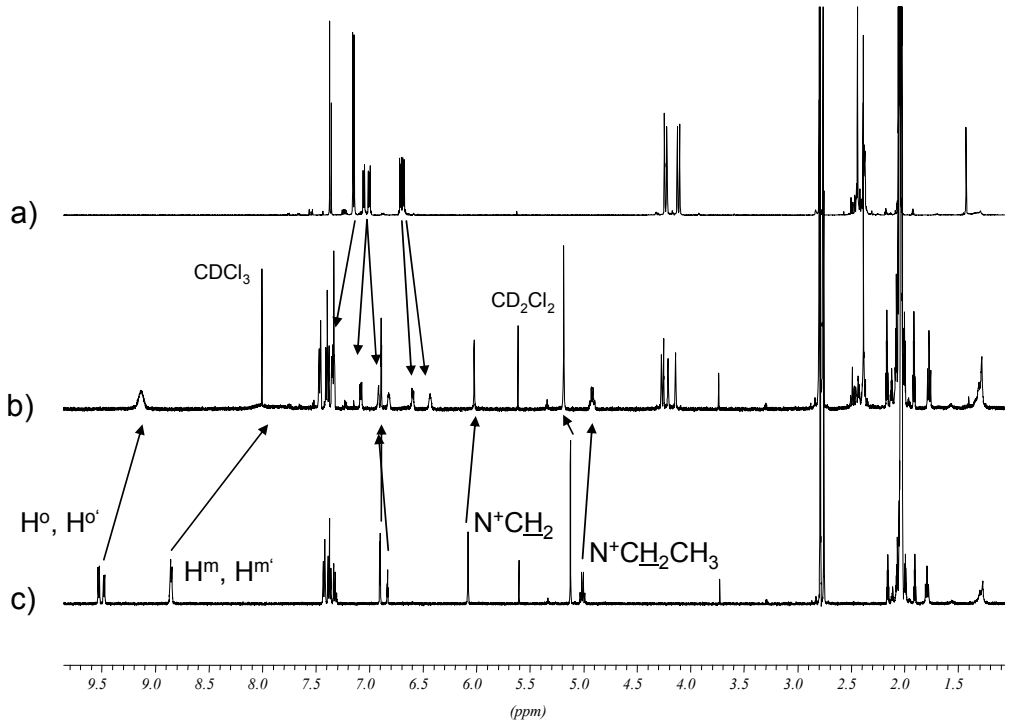


Abb. 2.29: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6) von a) der molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung aus **8b** ($c_0 = 7.1 \cdot 10^{-4}$ M) und Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** ($c_0 = 7.4 \cdot 10^{-4}$ M) und c) **D1B^{2+}**.

Das Spektrum eines 1:1-Komplexes aus Pinzette **8b** und dem unsymmetrisch mit dendritischen Resten der ersten Generation substituierten Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** zeigt eine Komplexbildung durch die Hochfeldverschiebungen sowohl der Signale H^o-, H^m- und N^+-CH_2-Protonen des mit dem Dendrimer substituierten Ringes als auch der Signale $H^{o'}$-, $H^{m'}$- und N^+-CH_2-CH_3-Protonen des *N*-Ethyl-substituierten Ringes des Substrates **D1B^{2+}**. Wie sich bereits bei der Untersuchung des Komplexe **(D0)$_2$B^{2+}@8b** und **(D1)$_2$B^{2+}@8b** gezeigt hatte, werden auch in diesem System die Signale der H^o bzw. $H^{o'}$ Protonen weniger stark verschoben als die der H^m bzw. $H^{m'}$-Protonen. Also ist auch in diesem Fall von einem uneingeschränkten Shuttle-Prozess auszugehen. Eine Bevorzugung des unsubstituierten Ringes gegenüber dem substituierten Ring war in diesem Lösungsmittel nicht zu beobachten.

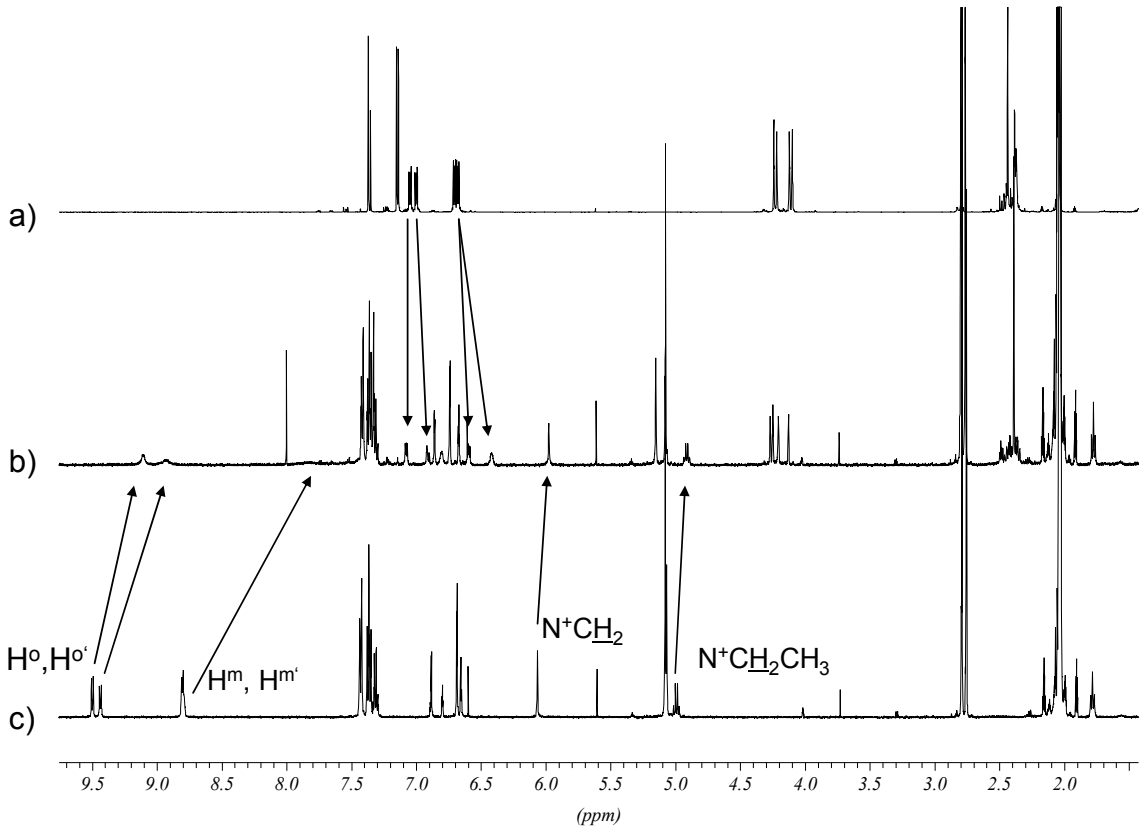
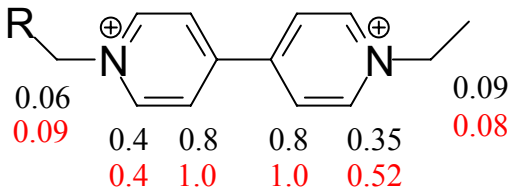


Abb. 2.30: ^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6) von a) einer molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = 7.1· 10^{-4} M) und dem Bipyridinium-Salz **D2B^{2+}** ((c_0 = 7.6 ·10^{-4} M) und c) **D2B^{2+}**.

Auch die Untersuchung einer 1:1-Mischung aus der Pinzette **8b** und dem Substrat mit einem dendritischen Substituenten der zweiten Generation **D2B**$^{2+}$ bestätigt die für den Komplex mit **D1B**$^{2+}$ erhaltenen Resultate. Die bestimmten $\Delta\delta_{obs}$-Werte unterscheiden sich nur geringfügig.



$\Delta\delta_{obs}$ – Werte für **D1B**$^{2+}$: Schwarz

$\Delta\delta_{obs}$ – Werte für **D2B**$^{2+}$: Rot

R = dendritischer Rest der ersten bzw. zweiten Generation

Abb. 2.31: Vergleich der $\Delta\delta_{obs}$ – Werte für die Bipyridinium-Salze **D1B**$^{2+}$ und **D2B**$^{2+}$ im Komplex mit der Pinzette **8b** in Aceton-d_6.

Das Substrat mit einem dendritischen Rest der dritten Generation **D3B**$^{2+}$ wurde ebenfalls auf seine Komplexierungseigenschaften hin untersucht. Das Spektrum des Komplexes **D3B**$^{2+}$@**8b** ist hier allerdings nicht abgebildet, da die Signale im Komplexspektrum so breit sind, dass sie nicht bzw. nur noch in ungenügender Genauigkeit zuzuordnen sind.

Um die Stabilität der Komplexe in Abhängigkeit von der Größe der Reste zu untersuchen wurden Verdünnungstitrationen mit **D1B**$^{2+}$ und **D2B**$^{2+}$ in Dichlormethan durchgeführt, da Aceton, auf Grund seiner Polarität und der damit verbundenen besseren Solvatisierung von Wirt und Gast die Wirt-Gast-Komplexe vermindert stabilisiert. Wie schon in Kapitel 2.2.2.1 beschrieben steht das Lösungsmittel bei der Wirt-Gast-Stabilisierung in direkter Konkurrenz zur Pinzette **8b**.

In Abbildung 2.32 b ist das erste Spektrum der Verdünnungstitration der 1:1-Mischung aus Pinzette **8b** und dem unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salz **D1B**$^{2+}$ in Dichlormethan dargestellt. Das Substrat **D1B**$^{2+}$ alleine ist in Dichlormethan nur in Spuren löslich, was die Qualität des Spektrums des reinen Gastes **D1B**$^{2+}$ erklärt (vgl. Abb. 2.32 c). Erst durch Zugabe der Pinzette **8b**, die als Lösungsvermittler fungiert, geht der Gast **D1B**$^{2+}$ vollständig in Lösung. Im Gegensatz zum Komplexspektrum in Aceton ergeben sich hier wesentlich schärfere Signale für die Substrat-Protonen.

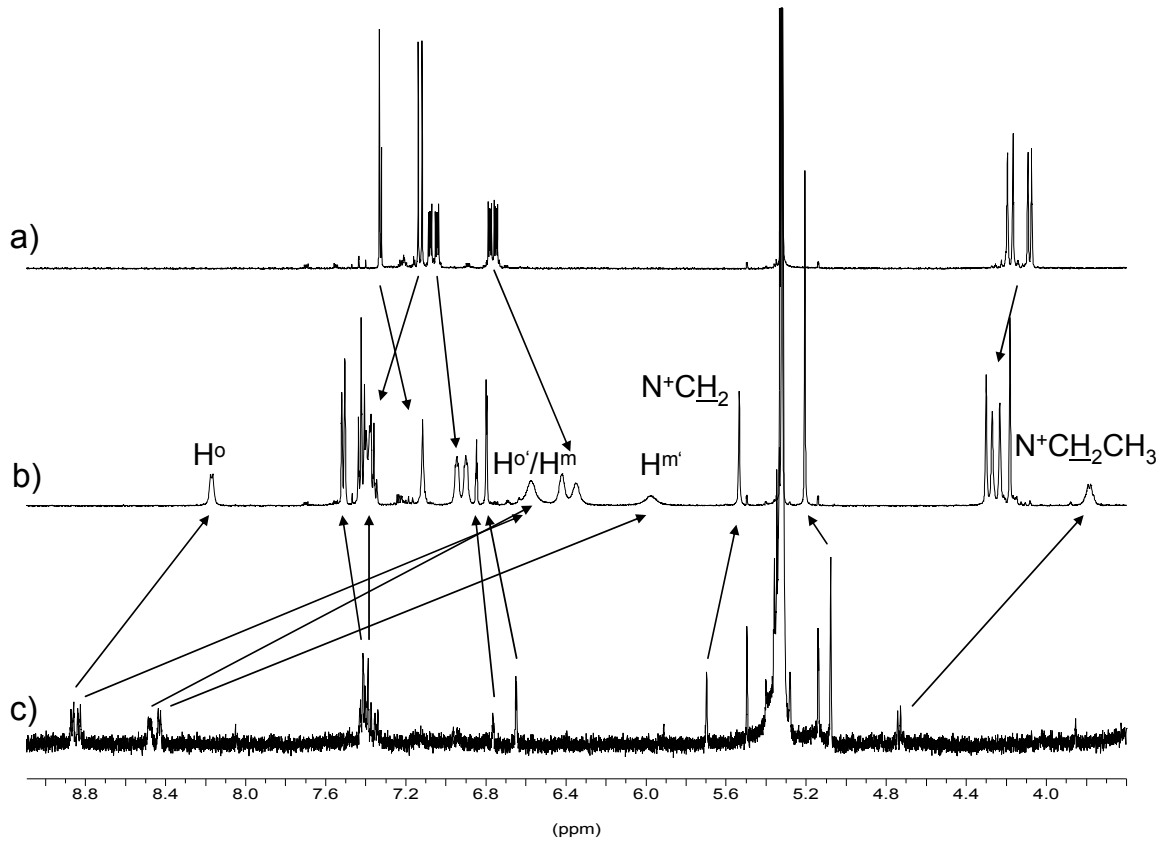


Abb. 2.32: ^{1}H-NMR (500 MHz, Dichlormethan) einer a) molekularen Pinzette **8b** b) einer Mischung von **8b** (c_0 = 1.859 · 10^{-3} M) und dem Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** (c_0 = 1.867 · 10^{-3} M) und c) **D1B^{2+}**.

Betrachtet man die Hochfeldverschiebungen der Substratprotonen, so ergibt sich hier ein neuer Aspekt. Die Signale der Protonen des *N*-Ethyl-substituierten Ringes $H^{o'}$, $H^{m'}$ und $N^+CH_2CH_3$ werden deutlich stärker verschoben als die Signale der Protonen des dendritisch substituierten Ringes H^o, H^m und N^+CH_2. Demnach hat das unsymmetrische Substitutionsmuster doch einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Struktur des Komplexes **D1B^{2+}@8b**, der aber abhängig ist vom verwendeten Lösungsmittel.

Die Auswertung der Verdünnungstitration führte zu einer Assoziationskonstante von K_a = 29250 M^{-1}. Der Komplex **D1B^{2+}@8b** ist also sehr stabil, was sicherlich mit auf den solvophoben Lösungsmittel-Effekt für das Substrat zurückgeführt werden kann.

Für das Substrat mit einem dendritischen Substituenten der zweiten Generation **D2B^{2+}** ergab sich ein Wert für die Assoziationskonstante von K_a = 16000. Das bedeutet, dass die Größe des dendritischen Restes einen Einfluss auf die Komplexstabilität hat. Die Veränderung der Struktur kann auch hier wieder durch ein Spektrum einer 1:1-Mischung aus **8b** und **D2B^{2+}** in Dichlormethan erklärt werden.

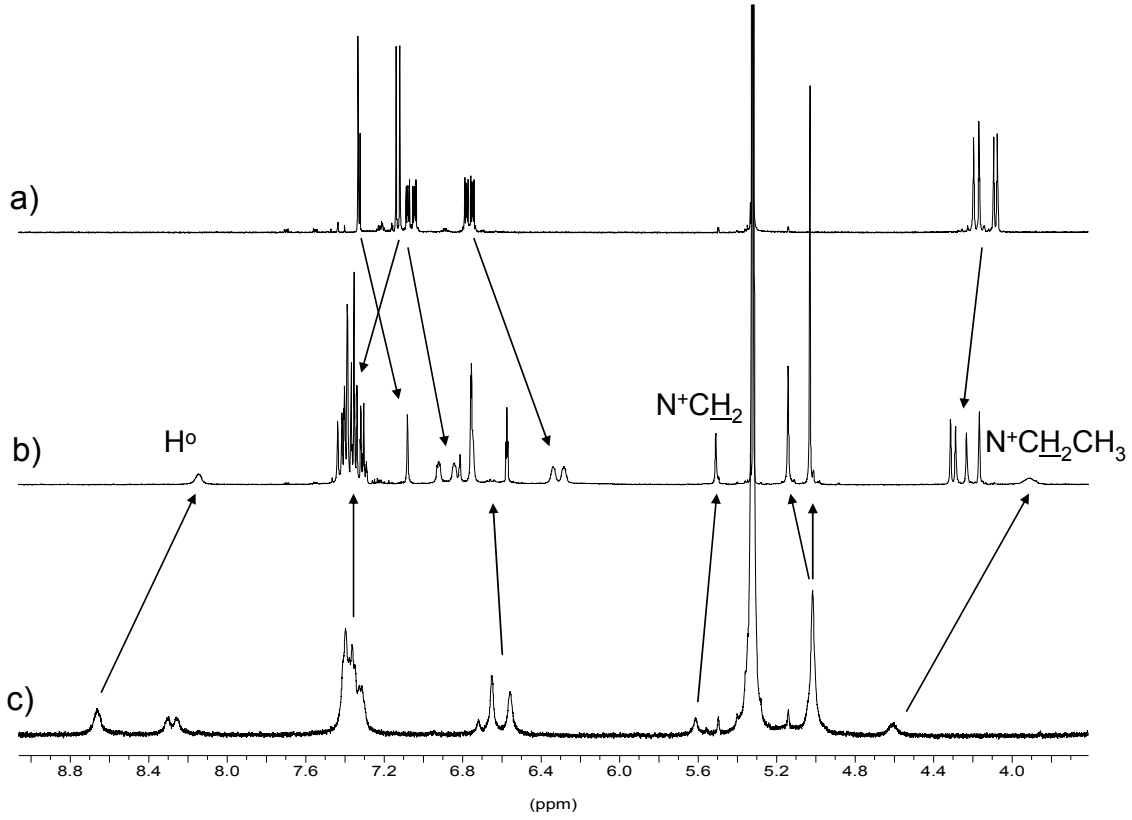
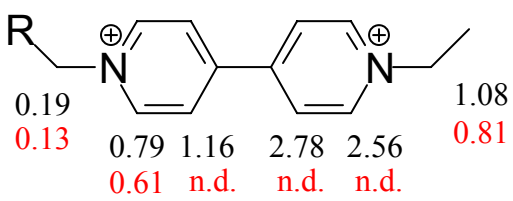


Abb. 2.33: ^{1}H-NMR (500 MHz, Dichlormethan) einer a) molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = 1.926·10^{-3} M) und dem Bipyridinium-Salz **D2B**$^{2+}$ (c_0 = 1.923·10^{-3} M) und c) **D2B**$^{2+}$.

Im Vergleich zum Spektrum des Komplexes **D1B**$^{2+}$**@8b** sind die zu beobachtenden chemischen Verschiebungen $\Delta\delta_{obs}$ etwas geringer. Leider sind die Signale für die Protonen $H^{o'}$, H^m und $H^{m'}$ im Komplexspektrum nicht zu detektieren. Allerdings weist auch hier die stärkere Hochfeldverschiebung des Signals der Protonen der N^+-$\underline{CH_2}$-CH_3-Gruppe auf eine Bevorzugung des unsubstituierten Ringes durch die Pinzette **8b** hin.

In Abb. 2.34 sind die aus den Verdünnungstitrationen erhaltenen $\Delta\delta_{max}$-Werte vergleichend dargestellt.



$\Delta\delta_{obs}$ – Werte für **D1B**$^{2+}$: Schwarz

$\Delta\delta_{obs}$ – Werte für **D2B**$^{2+}$: Rot

R = dendritischer Rest der ersten bzw. zweiten Generation

Abb. 2.34: $\Delta\delta_{max}$-Werte von **D1B**$^{2+}$ und **D2B**$^{2+}$ im Komplex mit der Diacetatpinzette **8b** in Dichlormethan.

Sieht man die erhaltenen $\Delta\delta_{max}$-Werte in Korrelation zur Komplexstabilität, so erkennt man, dass der Komplex **D2B**$^{2+}$**@8b** geringere Werte aufweist und auch die geringere Stabilität hat.
Nach den Untersuchungen in reinem Aceton und in reinem Dichlormethan wurde hier, um die Vergleichbarkeit mit den Komplexen **(D0)**$_2$**B**$^{2+}$**@8b** und **(D1)**$_2$**B**$^{2+}$**@8b** zu gewährleisten, auch der Komplex **D1B**$^{2+}$**@8b** in eine 2:1-Mischung aus Aceton und Dichlormethan als Lösungsmittel untersucht.
In Abb. 2.35 sind die Spektren des reinen Gastes **D1B**$^{2+}$ und Wirtes **8b** und des resultierenden Komplexes **D1B**$^{2+}$**@8b** in Aceton /Dichlormethan (2:1) dargestellt.

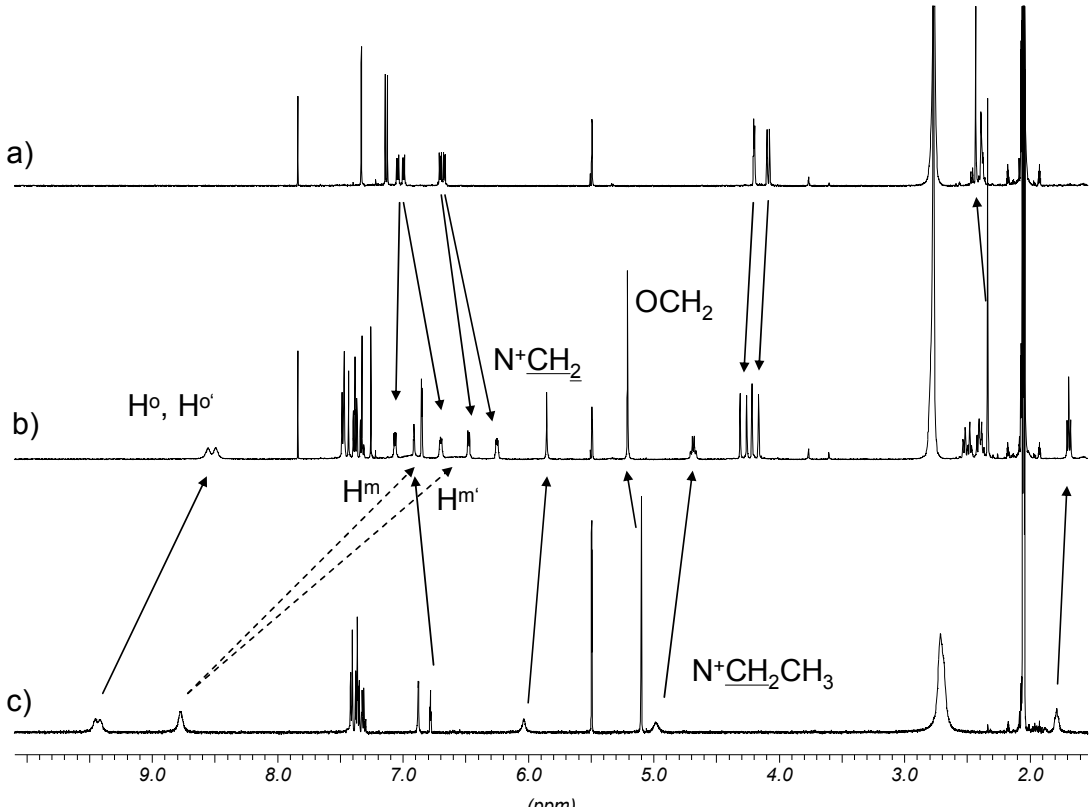
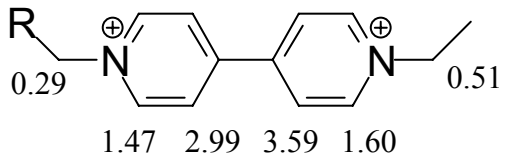


Abb. 2.35: ^{1}H-NMR (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) der a) molekularen Pinzette **8b**, b) einer Mischung von **8b** (c_0 = 2.7 · 10^{-3} M) und dem Bipyridinium-Salz **D1B**$^{2+}$ (c_0 = 2.9 · 10^{-3} M) und c) **D1B**$^{2+}$.

Wie erwartet, beobachtet man hier nur eine leicht unterschiedliche Verschiebung der Substratprotonen des substituierten und des unsubstituierten Ringes, da Aceton ja die verwendete Überschusskomponente ist.
Eine Verdünnungstitration ergab, dass die Stabilität im Vergleich zu reinem Dichlormethan um einen Faktor von 20 geringer ist. Die ermittelte Assoziationskonstante hat einen Wert von

K_a = 1510 M^{-1}. In der folgenden Abbildung sind die ermittelten maximal-komplex-induzierten Verschiebungen dargestellt.



D1B^{2+}

Abb. 2.36: $\Delta\delta_{max}$-Werte von **D1B**$^{2+}$ im Komplex mit der Diacetatpinzette **8b** in Aceton/Dichlormethan (2:1).

2.2.3 Thermodynamische Untersuchungen mittels Fluoreszenz-Spektroskopie

Die fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen, die im Folgenden beschrieben werden, wurden freundlicherweise in der Arbeitgruppe von V. Balzani in Bologna durchgeführt.
Zunächst wurden die jeweiligen photophysikalischen Eigenschaften der Pinzette und der dendritisch substituierten Bipyridinium-Salze **D1B**$^{2+}$, **D2B**$^{2+}$, **D3B**$^{2+}$, **(D1)**$_2$**B**$^{2+}$, **(D2)**$_2$**B**$^{2+}$ und **(D3)**$_2$**B**$^{2+}$ untersucht. In Abbildung 2.37 ist das Absorptions- bzw. Emissionsspektrum der Pinzette **8b** in Dichlormethan dargestellt. Die relativ schwachen Absorptionsbanden sind typisch für das Chromophor der Naphthalineinheit im Spacer.[136] Die starke Fluoreszenzbande mit λ_{max} = 344 nm, τ = 9.5 ns und Φ = 0.53 kann ebenfalls der Naphthalineinheit zugeordnet werden.

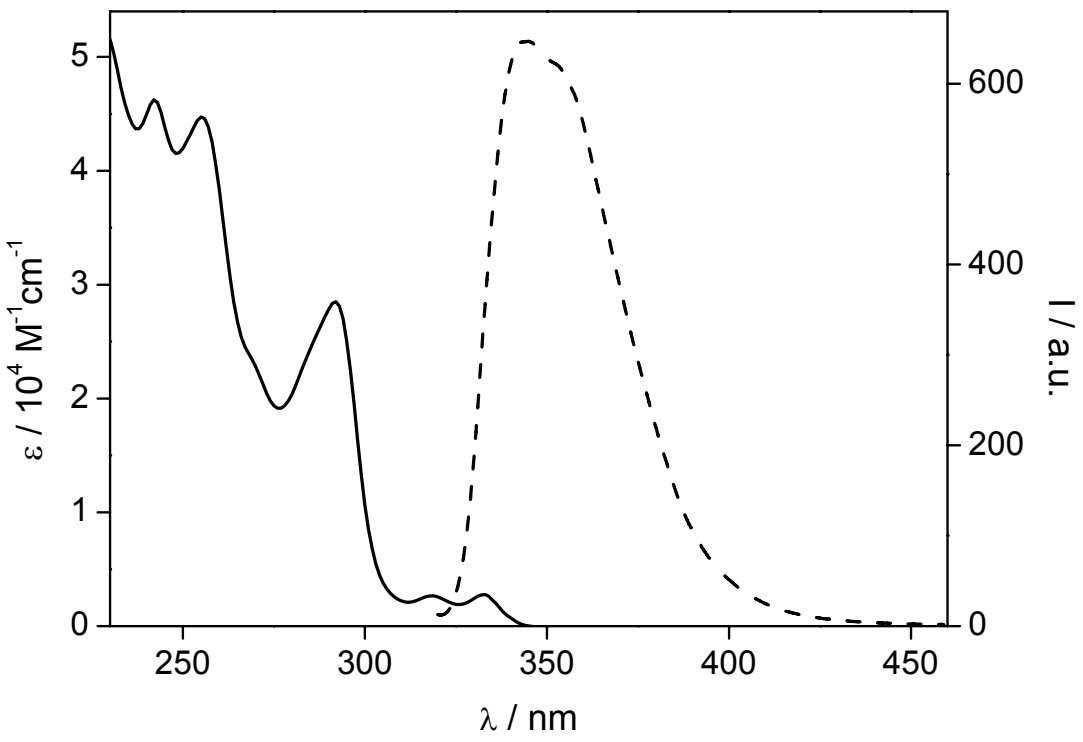


Abb. 2.37: Absorptions- (durchgezogene Linie) und Emmisionsspektren (gestrichelte Linie) der Pinzette **8b** in Dichlormethan bei Raumtemperatur.

Bei den spektroskopischen Untersuchungen der verschiedenen dendritisch substituierten Bipyridinium-Salze sind drei chromophore Einheiten zu beachten. Die erste ist die 4,4'-Bipyridiniumeinheit, die zweite die 1,3-Dimethylenoxybenzol-Einheit und die dritte die Benzolringe an den Enden der dendritischen Reste. Das Verhältnis dieser drei Gruppen ist unterschiedlich für jede der untersuchten Verbindungen. Im kleinsten unsymmetrisch

substituierten Bipyridinium-Salz **D1B**$^{2+}$ liegt das Verhältnis bei 1:1:1 und im größten symmetrisch substituierten System von **(D3)$_2$B**$^{2+}$ bei 1:14:16. Eine starke Absorptionsbande wird für die Bipyridinium-Einheit bei ca. 260 nm beobachtet. Zum Vergleich dienen hier die Verbindungen des 4,4'-Dimethylbipyridinium-Salzes **Me$_2$B**$^{2+}$ mit λ_{max} = 259 nm, ϵ = 20700 $M^{-1}cm^{-1}$ und des 4,4'-Dibenzylbipyridnium-Salzes **(D0')$_2$B**$^{2+}$ mit λ_{max} = 259 nm, ϵ = 22700 $M^{-1}cm^{-1}$.

Die 1,3-Dimethylenoxybenzol-Einheiten zeigen im Gegensatz dazu eine relativ schwache Absorptionsbande bei 275 nm (ϵ = 2200 $M^{-1}cm^{-1}$) und Benzol eine sehr schwache Bande bei 255 nm (ϵ = 250 $M^{-1}cm^{-1}$).[136] Die gemessenen Absorptionsspektren decken sich allerdings nicht mit der Summe der einzelnen Komponenten[130]; dies kann auf das Auftreten von Charge-Transfer-Übergängen von den 1,3-Dimethylenoxybenzol-Elektronen-Donor-Einheiten zu dem 4,4'-Bipyridinium-Kern, der als Elektronen-Akzeptor dient, zurückgeführt werden. Dieser Übergang wird im Spektrum durch die Ausbildung einer schwachen breiten Absorptions-Schulter oberhalb von 300 nm bestätigt.

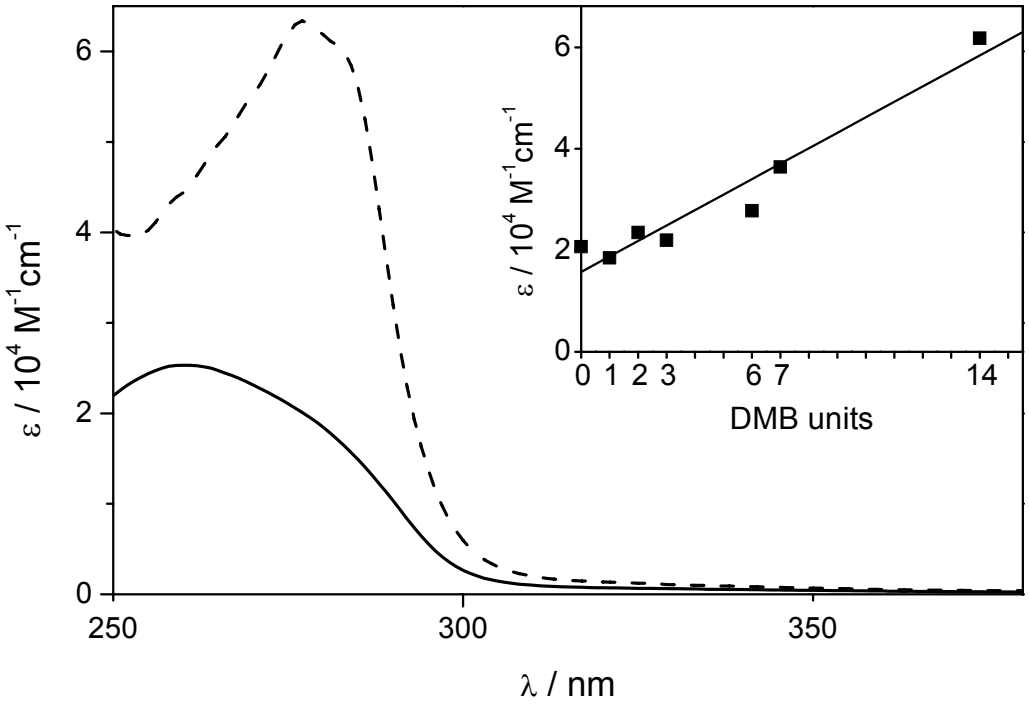


Abb. 2.38: Absorptionsspektren des kleinen unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salzes **D1B**$^{2+}$ (durchgezogene Linie) und des symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salzes **(D3)$_2$B**$^{2+}$ (gestrichelte Linie) in einer Mischung aus Acetonitril und Dichlormethan (1:1) bei RT. Der in der Ecke eingefügte Graph zeigt die molaren Absorptionskoeffizienten der Dendrimere bei 280 nm in Abhängigkeit von der Anzahl der Dimethylenoxybenzol-Einheiten (DMB-units). Für DMB-Units = 0 wird der ϵ- Wert des 4,4'-Dimethylbipyridinium-Salzes **Me$_2$B**$^{2+}$ angegeben.

Der Graph, der in Abb. 2.38 dargestellt ist, zeigt die Abhängigkeit der molaren Absorptions-Koeffizienten bei 280 nm, wo nur der Bipyridinium-Kern und die 1,3-Dimethylenoxybenzol-Einheiten eine Absorption zeigen, von der Anzahl der 1,3-Dimethylenoxybenzol-Einheiten. Der lineare Fit ist dabei nicht vollständig zufriedenstellend. Die Abweichungen sind dabei vermutlich auf die schon erwähnten CT- Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen chromophoren Gruppen zurückzuführen.

Dimethylenoxybenzol-Einheiten[136] und dementsprechend auch die Dendrons vom Fréchet-Typ[137] sind bekannt dafür, dass sie fluoreszieren (λ_{max} = 350 nm und τ < 1 ns). Diese Bande ist in den Spektren der symmetrisch[130] und unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze nicht zu sehen. Dies zeigt, dass der angeregte Zustand der Fluoreszenz der 1,3-Dimethylenoxy-benzoleinheiten durch einen Elektronen-Tranfer-Prozess zum 4,4'-Bipyridinium-Kern gelöscht wird[130]; dies wird bestätigt durch den ermittelten negativen Wert für die Änderung der freien Gibbs-Enthalpie $\Delta G \approx$ - 2eV.[138]

Nach den Untersuchungen der einzelnen Komponenten wurde nun die Komplexbildung der dendritischen Bipyridinium-Salze mit der Pinzette **8b** untersucht.

Wie schon erwähnt, zeigt die Pinzette **8b** eine starke Fluoreszenzbande bei λ_{max} = 344 nm. Fluoreszenzspektroskopische Titrationen mit der Pinzette **8b** zeigten für alle dendritischen Bipyridinium-Salze nur leichte Änderungen des Absorptionsspektrums der Lösung, wenn man diese mit einem Spektrum, der beiden reinen Komponenten vergleicht.

Im Gegensatz dazu wird die Fluoreszenzbande der Pinzette **8b** nahezu vollständig gelöscht (vgl. Abb. 2.39).

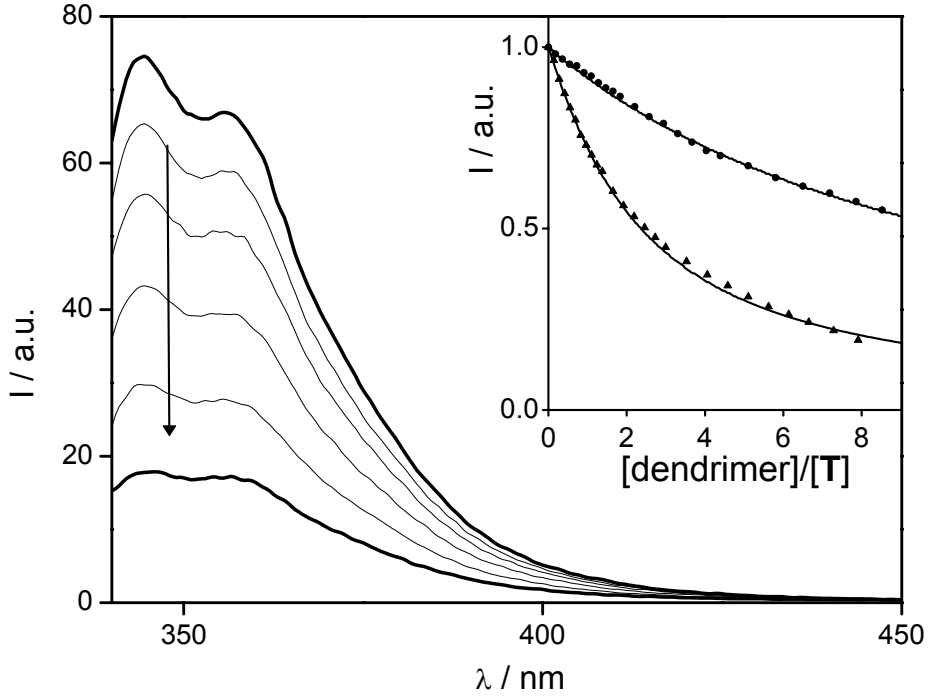


Abb. 2.39: Veränderung der Fluoreszenzspektren von $1.6 \cdot 10^{-5}$ M Lösungen von **8b** während der Titration mit $\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$; experimentelle Bedingungen: Dichlormethan-Lösungen, RT, Anregung bei 334 nm. Der Ausschnitt zeigt die Titrationskurven, die sich durch eine Auftragung der Emissions-Intensität bei 356 nm gegen die Anzahl der Äquivalente an $\mathbf{D1B^{2+}}$ (Dreiecke) und $\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$ (Kreise) ergeben. Die Punkte wurden im Bezug auf die Lichtabsorption (fraction of light) der Pinzette **8b** korrigiert.

In Abbildung 2.39 ist die Änderung der Fluoreszenzintensität für die Titration der Pinzette **8b** mit $\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$ dargestellt. Mit zunehmender Menge des Bipyridinium-Salzes $\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$ nimmt die Intensität kontinuierlich ab. Da dynamische Löschung auf Grund der kurzen Lebensdauer des angeregten Zustandes ausgeschlossen werden kann, bestätigt dies die Ausbildung von Komplexen, wie dies auch schon NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 2.2.2). Durch ein unabhängiges Experiment, bei dem nur die dendritischen Reste, die zum Aufbau der substituierten Bipyridinium-Salze zu einer Lösung der Pinzette **8b** hinzugefügt wurden, konnte ebenfalls bestätigt werden, dass die Wechselwirkung des Bipyridinium-Kerns mit der Pinzette **8b** zur Löschung der Fluoreszenz führt, da in Abwesenheit dieses Kerns keine Löschung beobachtet wurde.

Die Fluoreszenz-Messungen erlauben hier ebenfalls die Komplexstöchiometrie und die Stabilität der Komplexe zu bestimmen. Die durchgeführten fluoreszenzspektroskopischen Titrationen, die unter Berücksichtigung der Lichtabsorption des Dendrimers[139] durchgeführt

wurden, lieferten Werte für die 1:1-Komplexe, die mit denen der ^{1}H-NMR-Titrationen vergleichbar sind.

Tabelle 2.4: Assoziationskonstanten, K_a [M^{-1}] der Komplexe aus Pinzette **8b** und den verschiedenen Bipyridinium-Salzen.

Bipyridinium-Salz	$K_a \cdot [10^3\ M^{-1}]$	
D1B^{2+}	34[a]	29[b]
	-	1.5[c]
D2B^{2+}	22[a]	16[b]
D3B^{2+}	16[a]	-
(D0)$_2$B^{2+}	-	8.4[b]
	-	0.7[d]
(D1)$_2$B^{2+}	27[a]	-
	-	1.6[c]
(D2)$_2$B^{2+}	18[a]	-
(D3)$_2$B^{2+}	9[a]	-

[a] Spektrofluorimetrische Titration in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur.
Experimenteller Fehler: 10%.
[b] ^{1}H-NMR Titration bei 25°C, experimenteller Fehler ≤ 20% in CD_2Cl_2.
[c] wie oben in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 1:2.
[d] wie oben in $CDCl_3$/Aceton-d_6 1:2.

Weiterhin konnten mit dieser Methode auch die größeren dendritischen Bipyridinium-Salze im Komplex mit der Pinzette **8b** untersucht werden, was, wie schon in Kapitel 2.2.2 beschrieben, mit der NMR-Titration nicht mehr möglich war. In Tabelle 2.4 sind die erhaltenen Assoziationskonstanten beider Verfahren dargestellt. In Abbildung 2.39 sind die Kurven der Intensitätsabnahme der Fluoreszenz in Abhängigkeit von dem Verhältnis von Dendrimer zu Pinzette für die ausgewählten Systeme **D1B^{2+}** und **(D3)$_2$B^{2+}** als Kasten abgebildet. Durch Anpassung dieser experimentellen Daten konnten die jeweiligen Assoziationskostanten ermittelt werden. Diese Titrationskurven können auf zwei verschiedene Weisen interpretiert werden. Der erste Ansatz beinhaltet, dass die Fluoreszenz-Intensität der Pinzettenmoleküle, die im Komplexierungsprozess beteiligt sind, vollständig gelöscht wird. Dies würde bedeuten, dass ein nicht unerheblicher Anteil der Pinzette **8b** in nicht komplexierter Form vorliegt. Die zweite Möglichkeit der Interpretation ist, dass alle Pinzettenmoleküle an der Komplexierung beteiligt sind, jedoch die Fluoreszenz-Intensität der

Pinzette **8b** nicht vollständig gelöscht wird. Durch Messungen der Lebenszeit der Fluoreszenz der Pinzette **8b** in Abwesenheit bzw. Anwesenheit der dendritischen Bipyridinium-Salze konnte dieses Problem gelöst werden.

Wenn nicht alle Pinzettenmoleküle komplexiert werden, wie in Annahme 1, so wäre die Lebenszeit gleich. Nimmt man aber an, dass alle Pinzettenmoleküle am Komplexierungsprozess beteiligt sind, so sollte die Lebenszeit der Fluoreszenz um einen Faktor, der vergleichbar ist mit der Abnahme der Emission, abgesenkt werden. Die Lebenszeit der Fluoreszenz für die Pinzette ergab sich allerdings als unabhängig von der Anwesenheit der dendritischen Gäste zu 9.5 ns. Daher konnte geschlussfolgert werden, dass die komplexierten Gäste keine Fluoreszenz zeigen, egal wie groß der Überschuss an Dendrimer auch gewählt wurde und damit ist auch bewiesen, dass ein Teil der Pinzette **8b** in unkomplexierter Form in Lösung vorliegt.

2.2.4 Untersuchung der Dynamik mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie

2.2.4.1 Dynamische Studien der Komplexassoziation und -dissoziation

Nachdem die Thermodynamik der Komplexbildung untersucht wurde, sollte im Folgenden die Dynamik der Komplexbildung zwischen der Pinzette **8a** bzw. **8b** und den Bipyridinium-Salzen untersucht werden.

Im Arbeitskreis von Prof. Klärner sind bereits mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie umfassende Studien zur Dynamik der Komplexbildung durchgeführt worden. Dabei wurden unter anderem die Komplexe der Diacetoxy-Naphthalinpinzette Pinzette **8b** mit Tetracyanbenzol **39** und dem Tropylium-tetrafluoroborat **40** und die der Benzolpinzette **7a** mit $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ untersucht.[140] Durch eine Linienformanalyse konnten die spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für den Austauschprozess zwischen freier und komplexierter Form der Pinzette ermittelt werden. Die Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten erlaubt es, die Aktivierungsparameter $\Delta G^{\neq}_{\text{diss}}$, $\Delta H^{\neq}_{\text{diss}}$ und $\Delta S^{\neq}_{\text{diss}}$ für diesen Austausch zu berechnen und somit den Dissoziationsprozess zu beschreiben.

In der folgenden Abbildung ist das Gibbs-Enthalpie-Schema für den Assoziations-Dissoziations-Prozess dargestellt.

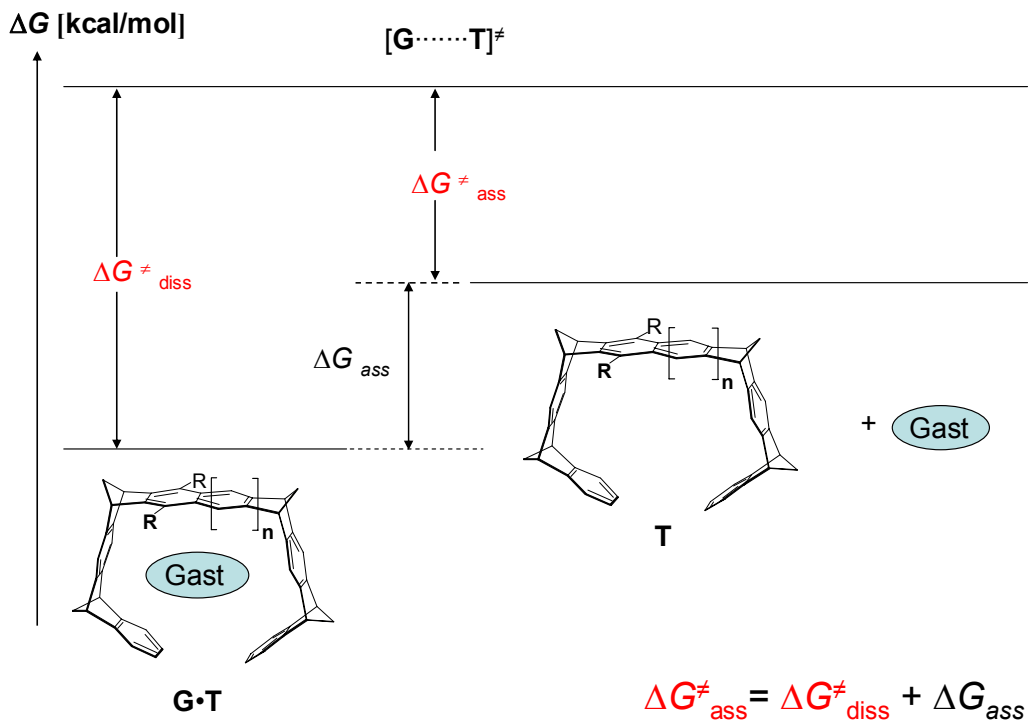


Abb. 2.40: Gibbs-Aktivierungsenergie-Diagramm der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ und Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ für die Gibbs-Enthalpie der Komplexbildung ΔG_{ass} zwischen der Pinzette **T** und den Gast-Molekülen **G**.

Für den Dissoziations-Assoziations-Prozess wurde vorgeschlagen, dass sich das Gastmolekül **39** bzw. **40** im Übergangszustand der Dissoziation zwischen den Spitzen der Pinzette befindet und der Transfer des Gastmoleküls aus dem Komplex mit der Pinzette in eine leere Pinzette nicht S_N2-artig sondern in zwei Schritten erfolgt. Zuerst die Dissoziation des Komplexes und dann die Aufnahme des Substrates in die leere Pinzette.[129, 140]

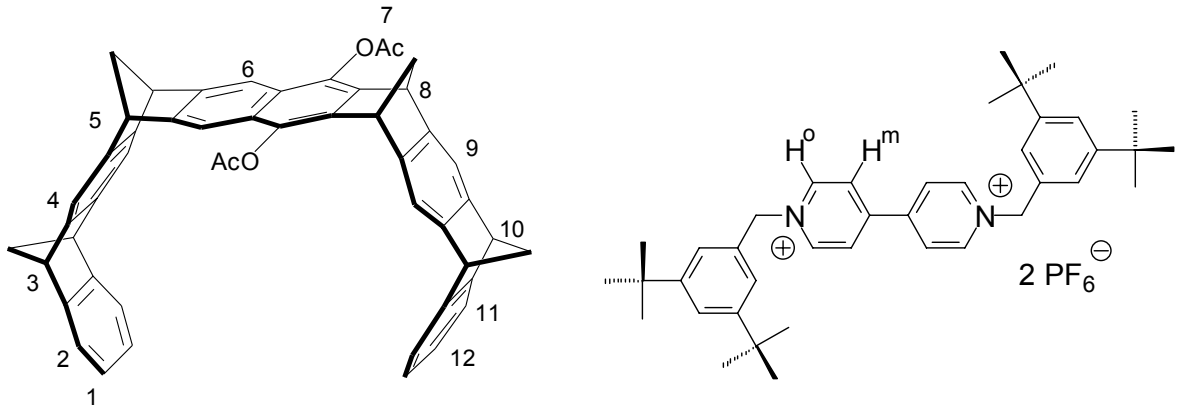
Mittels der experimentell zugänglichen Werte $\Delta G^{\neq}_{diss}$ und ΔG_{ass} kann die Gibbs-Aktivierungsenergie der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ berechnet werden.

Tabelle 2.5: Gibbs-Aktivierungsenergie der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ und Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ für die Komplexbildung zwischen der Pinzette **8b** und den Gast-Molekülen **39** und **40**.

Komplex	$\Delta G^{\neq}_{diss}$	ΔG_{ass}	$\Delta G^{\neq}_{ass}$
39@8b[140]	15.7 [c,d]	-7.9 [c,d]	7.8 [c,d]
40@8b[140]	12.3 [c,e]	-5.2 [c,e]	7.1 [c,e]
(D0)$_2$B^{2+}@7a(n=0, R=H)	12.0 [a,b]	-2.4 [a]	9.6 [a]

[a)] in $CDCl_3$/ Aceton-d_6 1:2;
[b)]berechnet mittels der Unterschiede der Resonanz-Frequenzen bei der Koaleszenztemperatur;
[c)] ermittelt durch Linienform-Analyse
[d)] in $(CDCl_2)_2$
[e)] in $CD_3OD/CDCl_3$ 1:1

Um die dynamischen Prozesse des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** zu untersuchen und diese mit den thermodynamischen Daten vergleichen zu können, wurden ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen sowohl in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) als auch in Dichlormethan durchgeführt.



8b **(D0)$_2$B^{2+}**

Abb. 2.41: Schematische Darstellung des Rezeptors **8b** und des Substrates **(D0)$_2$B^{2+}** deren Komplex-Dissoziation im Folgenden genauer untersucht wird.

Zunächst wurden ^{1}H-NMR-Spektren der isolierten Verbindungen in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) aufgenommen. Das Spektrum der reinen Pinzette **8b** ist in Abb. 2.42 dargestellt.

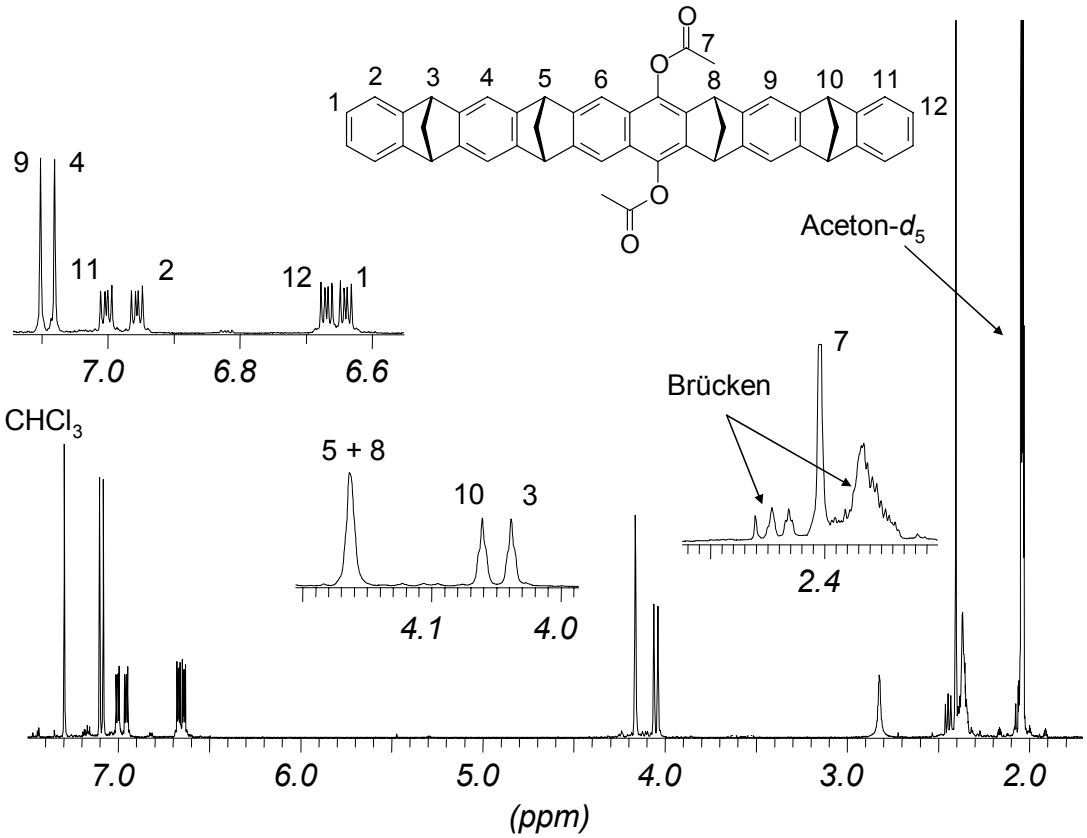


Abb. 2.42: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz) der Pinzette **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ 2:1 bei 25°C.

Zur Analyse des Dissoziations/Assoziationsprozesses muss eine der beiden Komponenten, also Rezeptor **8b** oder Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ im Überschuss vorgelegt werden. Bei tiefen Temperaturen kommt es dann zum „Einfrieren" des Prozesses, was sich durch getrennte Signale der Überschusskomponente für die freie und die komplexierte Form bemerkbar macht. Für die Untersuchung des Komplexes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$**@8b** wurden demnach jeweils 2:1-Mischungen mit dem Rezeptor **8b** bzw. dem Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ im Überschuss hergestellt. Beide Lösungen wurden temperaturabhängig ^{1}H-NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei wurde in 10°C-Schritten jeweils ein Spektrum aufgenommen.

Das Spektrum der Lösung aus zwei Moläquivalenten $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ in Bezug auf **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ bei 25°C ist in Abb. 2.43 abgebildet.

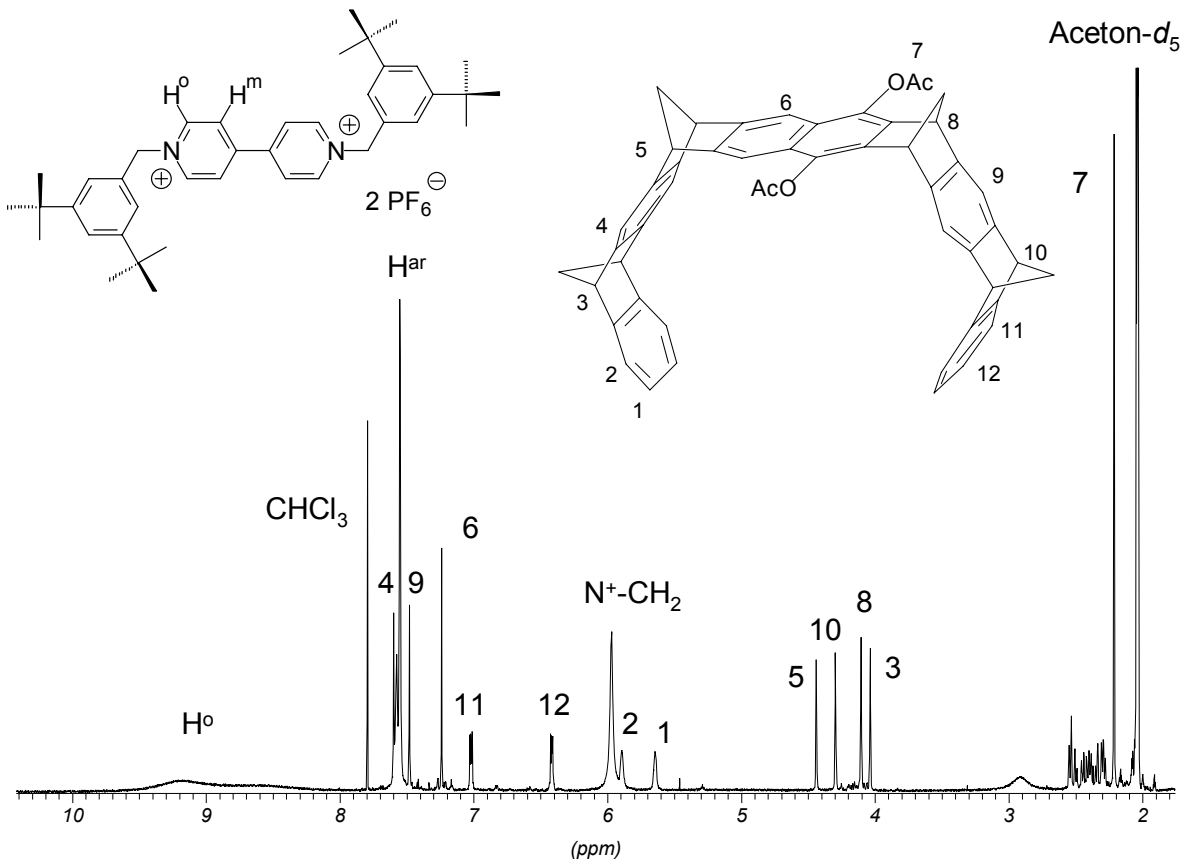


Abb. 2.43: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz) der Pinzette **8b** ([**8b**] = 4.4 mmol · L^{-1}) und **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 8.8 mmol · L^{-1}) in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C.

Liegt das Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** im Überschuss vor, so sind die Signale des Rezeptors **8b** scharf und gut zu erkennen. Die Zuordnung der Signale im Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** erfolgte mittels 2D-NMR-Spektren (H, H-, C, H-COSY, HMBC). Ein Ausschnitt des H,H-Cosy-Spektrums ist in Abb. 2.44 dargestellt.

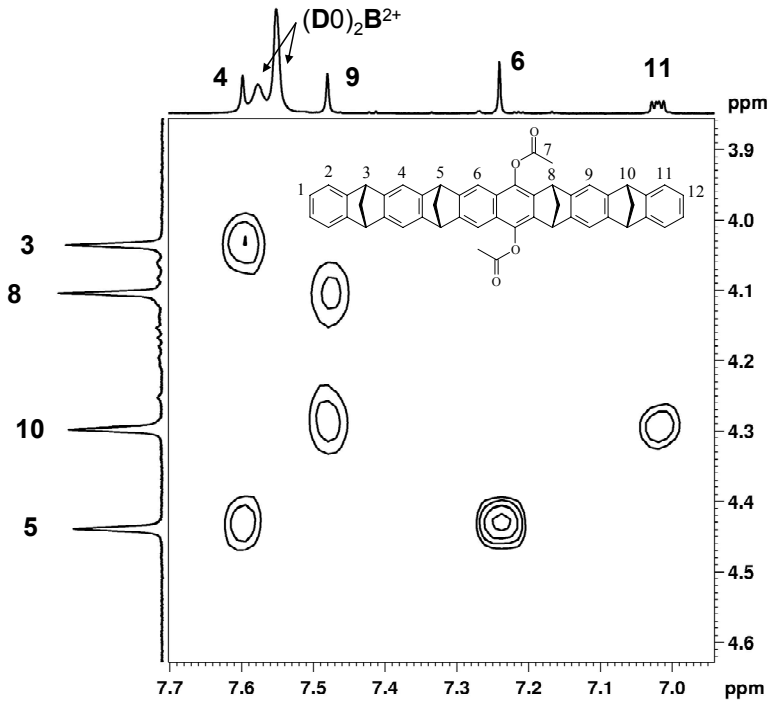


Abb. 2.44: 2D-NMR Spektrum (H,H-COSY) einer 2:1-Mischung von **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** in Aceton-d_6 /$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C. Die Korrelationspeaks zeigen eine ^{4}J-Kopplung zwischen den aromatischen Protonen und den Brückenkopfprotonen der Pinzette **8b**.

Zur Auswertung des Dissoziations/Assoziations-Prozesses ist diese Mischung allerdings nicht gut geeignet, da bei Raumtemperatur die Gast-Signale sehr breit sind und die Koaleszenztemperatur für die Signale H^o und H^m des Substrates noch nicht erreicht ist. Zur Linienformanalyse, mit der die Aktivierungsparameter der Dissoziation $\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$ bestimmt werden können, benötigt man nämlich das scharfe Mittelwertsignal für den schnellen Austausch zwischen komplexierter und freier Form des Substrates **(D0)$_2$B^{2+}**. Das Lösungsmittelgemisch lässt zwar eine Erhöhung der Temperatur bis auf 40°C zu, aber auch diese Temperatur war hier nicht ausreichend, um scharfe Signale für das Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** zu erhalten. Bei tiefen Temperaturen erkennt man allerdings sehr schön die Aufspaltung der Signale in die für freies (H^o_{frei}, H^m_{frei} und $N^+CH_{2\ frei}$) und komplexiertes ($H^o_{komp.}$, $H^m_{komp.}$ und $N^+CH_{2\ komp.}$) Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** (siehe Abb. 2.45).

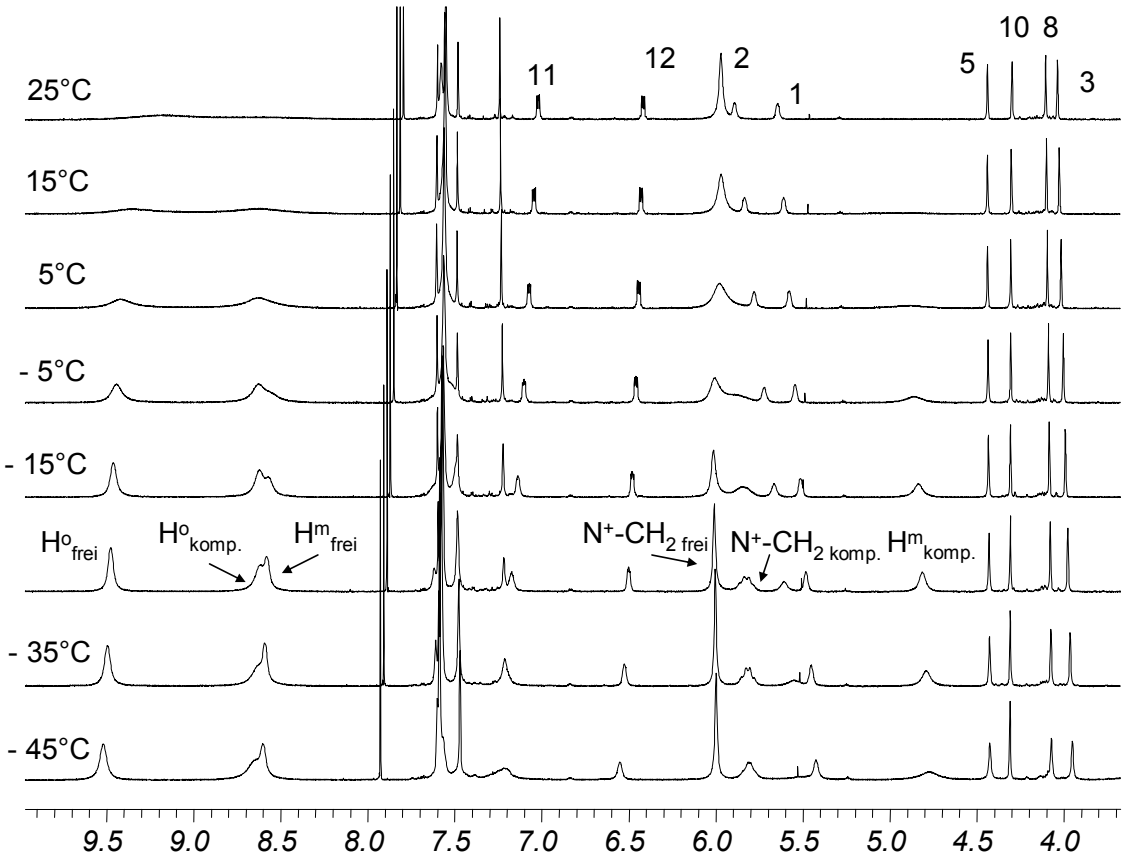


Abb. 2.45: ^{1}H-NMR-Spektren einer 2:1-Mischung aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) bei Temperaturen von -45°C bis 25 °C.

In der folgenden Tabelle sind die beobachteten chemischen Verschiebungen für den komplexierten und den freien Anteil des Substrates **(D0)$_2$B^{2+}** in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Sowohl die chemische Verschiebung der Gastprotonen, die den freien Substratanteil wiedergeben, als auch die, die den komplexierten Teil angeben sind temperaturabhängig. Mit abnehmender Temperatur steigt der Anteil an **(D0)$_2$B^{2+}**, der in komplexierter Form vorliegt.

Tabelle 2.6: Temperaturabhängige chemische Verschiebungen $\Delta\delta_{obs}$ der Substratprotonen von $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ in einer 2:1-Mischung aus Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ und Rezeptor **8b** in Aceton/Dichlormethan 2:1.

T (°C)	H^o		H^m		N^+CH_2	
	kompl.	frei	kompl.	frei	kompl.	frei
25	8.594	9.176	n.d.	n.d.	5.970	
15	8.625	9.345	n.d.	n.d.	5.969	
5	8.630	9.418	4.891	n.d.	5.977	
-5	8.626	9.442	4.860	8.555	5.883	6.008
-15	8.622	9.461	4.833	8.573	5.844	6.012
-25	8.615	9.475	4.814	8.583	5.823	6.009
-35	8.635	9.496	4.792	8.595	5.814	6.003
-45	8.647	9.519	4.768	8.603	5.806	5.998

Liegt der Gast $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ im Überschuss vor, so kann es nicht zu einer Aufspaltung dieser Signale kommen, da im „ausgefrorenen“ Zustand der Rezeptor **8b** vollständig in komplexierter Form vorliegt. Dieser Zustand wird bei einer Temperatur von -45°C erreicht. Alle Temperaturen darüber stellen ein Mittelwertsignal dar, in dem bei Zunahme der Temperatur eine Abnahme der komplex-induzierten Verschiebung resultiert, da immer weniger Rezeptor **8b** in komplexierter Form vorliegt.

In Abb. 2.46 ist ein Ausschnitt aus Abb. 2.45 vergrößert dargestellt, in dem die temperaturabhängige Verschiebung der Brückenkopf-Signale zu erkennen ist. Man sieht, dass die Signale von 5-H, 8-H und 3-H einer temperaturabhängigen Hochfeldverschiebung unterliegen, wohingegen das Signal der Protonen 10-H temperaturabhängig nach tiefem Feld verschoben wird.

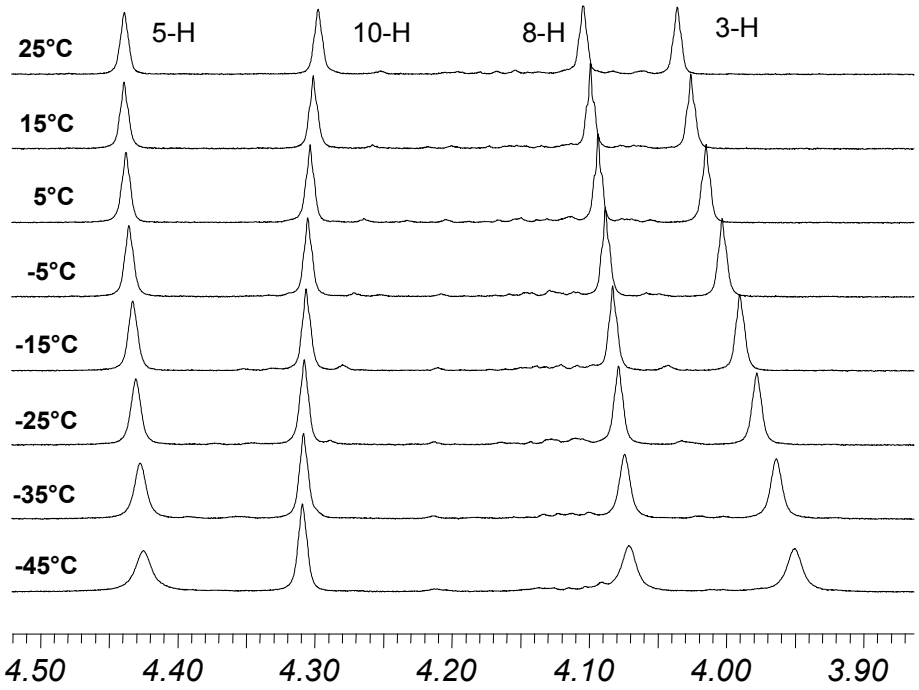


Abb. 2.46: ^{1}H-NMR-Spektren einer 2:1-Mischung von **(D0)$_2$B^{2+}** und der Pinzette **8b** in Aceton-d_6 /$CDCl_3$ (2:1) bei verschiedenen Temperaturen.

In der folgenden Tabelle sind die temperaturabhängigen Verschiebungen der Wirtprotonen zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.7: Temperaturabhängige chemische Verschiebungen $\Delta\delta_{obs}$ der Rezeptorprotonen von **8b** in einer 2:1-Mischung aus Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** und Rezeptor **8b** in Aceton/Dichlormethan 2:1.

T (°C)	11-H	12-H	2-H	1-H	5-H	10-H	8-H	3-H
25	7.020	6.417	5.892	5.645	4.439	4.298	4.105	4.036
15	7.045	6.429	5.834	5.610	4.439	4.301	4.099	4.026
5	7.071	6.442	5.779	5.578	4.437	4.303	4.093	4.015
-5	7.102	6.459	5.721	5.545	4.435	4.305	4.088	4.003
-15	7.137	6.479	5.663	5.513	4.433	4.306	4.083	3.330
-25	7.173	6.501	5.608	5.483	4.430	4.307	4.078	3.978
-35	7.212	6.526	5.552	5.451	4.427	4.308	4.074	3.964
-45	7.217	6.551	n. d.	5.424	4.425	4.309	4.071	3.950

Da die 2:1-Mischung aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** temperaturabhängig nicht bis zu der Temperatur verfolgt werden konnte, in dem sich scharfe Mittelwertsignale aus komplexiertem und freiem Substrat ergeben, wurde für die dynamischen Studien des Dissoziations-Assoziationsprozesses eine 1:2-Mischung aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** verwendet, in der nun der Wirt im Überschuss vorliegt. In Abb. 2.47 ist ein Spektrum dieser Mischung bei Raumtemperatur dargestellt.

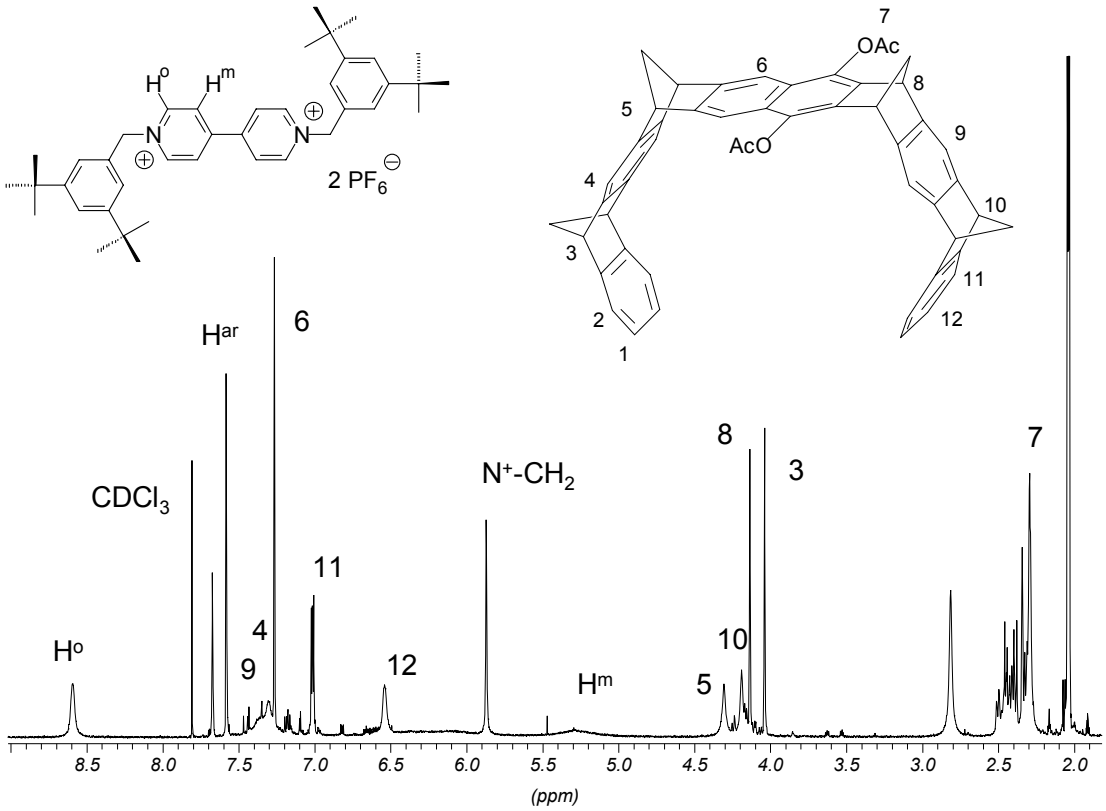


Abb. 2.47: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz) der Pinzette **8b** ([**8b**] = 0.0113 mol · L^{-1}) und **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 0.0052 mol · L^{-1}) in Aceton-d_6/CDCl$_3$ (2:1) bei 25°C.

Liegt der Wirt **8b** im Überschuss vor, so kann man die Substratprotonen H^o, H^m und N$^+$CH$_2$ mit ihrer komplex-induzierten Verschiebung schon bei Raumtemperatur gut zuordnen. Allerdings ist, wie schon vorher gesehen, das Signal für die H^m-Protonen sehr breit. Das bedeutet, dass man bei 25°C in einem Temperaturbereich liegt, der nur unmittelbar höher ist als der der Koaleszenztemperatur bei der die Signale der Protonen des freien und komplexierten Gastes **(D0)$_2$B^{2+}** zusammenfallen. Die Verbreiterung des Signals ist auf dynamische Prozesse zurückzuführen. Das Signal für H^o ist im Gegensatz zu dem von H^m schärfer, da dieses Signal im Bezug auf die chemische Verschiebung des Signals von Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** und freiem Gast **(D0)$_2$B^{2+}** nicht so stark aufgespalten wird, was auf

eine niedrigere Koaleszenztemperatur schließen lässt. Die Wirtsignale sind hier teilweise sehr breit, was dazu führt, dass hier nicht jedes Wirtproton zur Auswertung in Frage kommen würde. Für eine genaue Auswertung eines dynamischen Prozesses mit resultierenden Aufspaltungen der Signale ist es sinnvoll, einen Bereich auszuwählen, in dem nur wenig andere Signale „stören“. Aus diesem Grund wurde der Bereich der Brückenkopfprotonen ausgewählt (roter Kasten Abb. 2.48). Diese sind bei 40°C schön scharf und man erkennt eindeutig im Spektrum bei -45°C, dass es zu einer Aufspaltung der Signale für die Brückenkopfprotonen kommt.

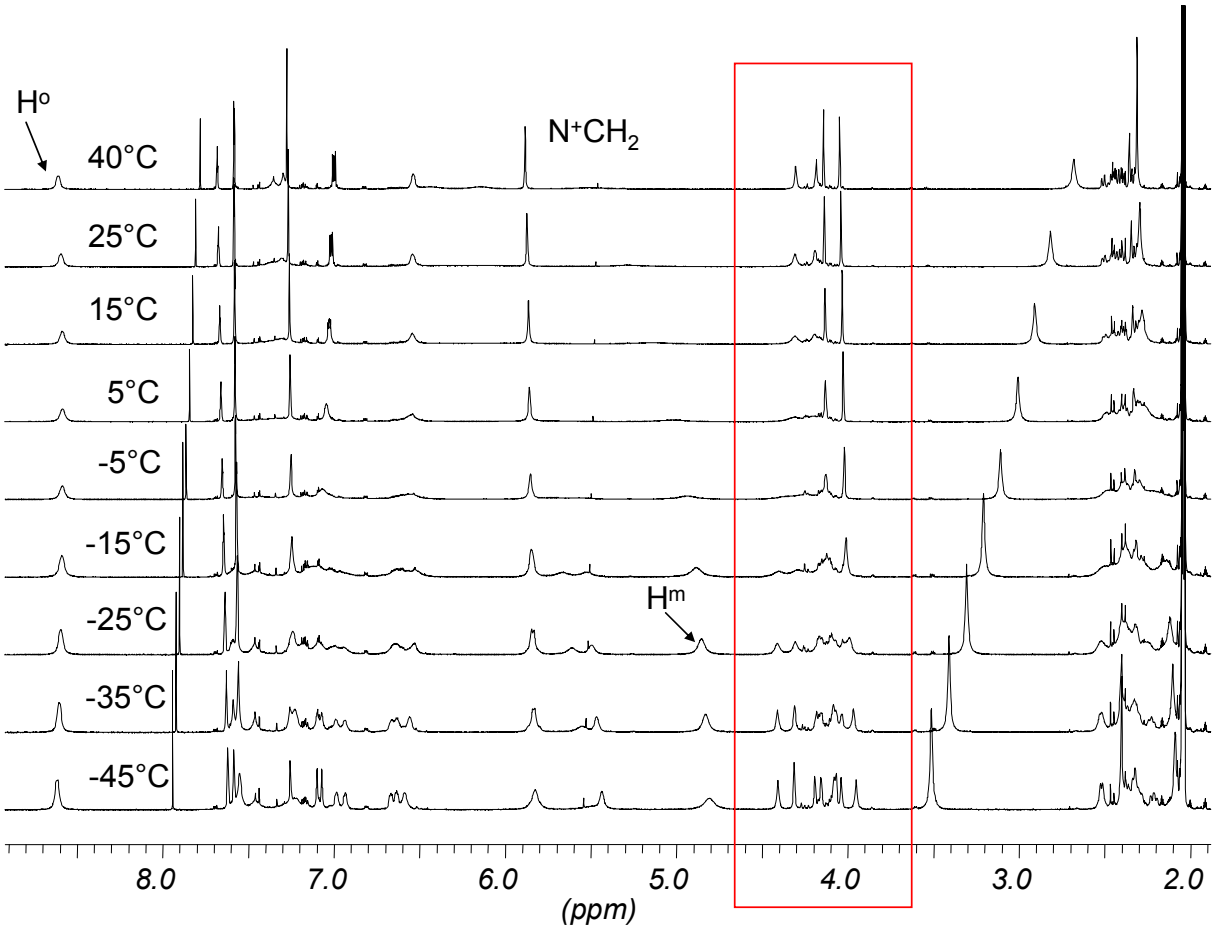


Abb. 2.48: ^{1}H-NMR-Spektren einer 1:2-Mischung aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) bei Temperaturen von -45 bis 40 °C.

Die Zuordnung der acht verschiedenen Brückenkopfsignale erfolgte mit Hilfe der schon vorher untersuchten 2:1-Mischung aus Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** und Rezeptor **8b**. Da sich die Abfolge der Brückenkopfprotonen bei der Abkühlung der Probe nicht ändert, kann die für die

1:2-Mischung aus **8b** und **(D0)$_2$B^{2+}** getroffene Zuordnung für die untersuchte 2:1- Mischung aus Rezeptor **8b** und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** übernommen werden.

Ein Vergleich der Ausschnittsspektren im Bereich der Brückenkopfprotonen (Abb. 2.49) zeigt, dass durch den zusätzlichen Vergleich mit dem freien Wirt **8b** bei -45°C sowohl die freie Form als auch die komplexierte Form des Rezeptors **8b** eindeutig zugeordnet werden konnte.

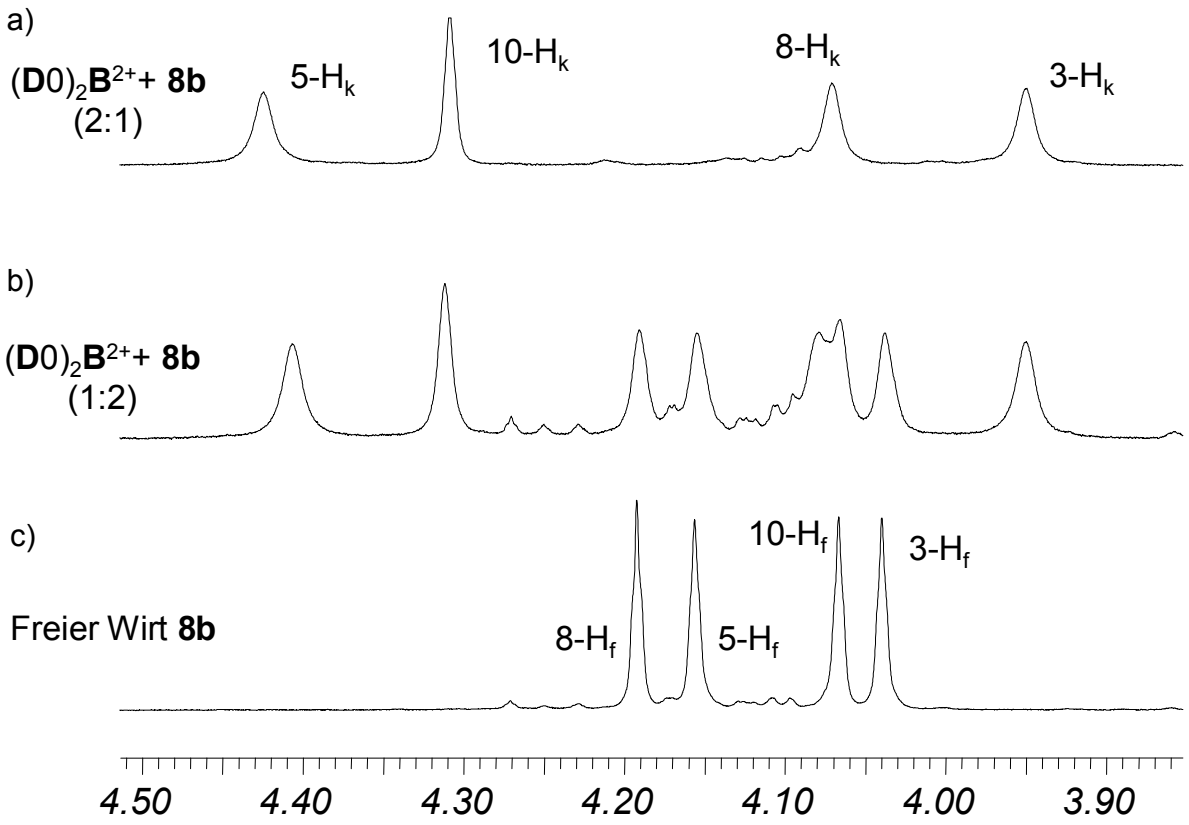
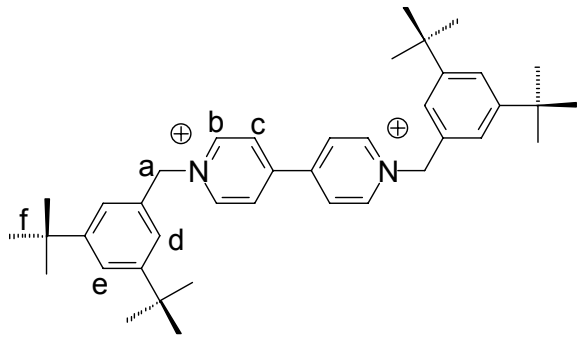


Abb. 2.49: ^{1}H-NMR-Spektren in Aceton-d_6 /$CDCl_3$ (2:1) bei -45°C. a) **(D0)$_2$B^{2+}** + **8b** 2:1, b) **(D0)$_2$B^{2+}** + **8b** 1:2, c) reine Pinzette **8b**. Der Vergleich des Spektrums der 2:1-Mischung von **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** mit den anderen Spektren erlaubt eine Zuordnung der Brückenkopf-Protonen zu der komplexierten bzw. der freien Form der Pinzette (H_k bzw. H_f).

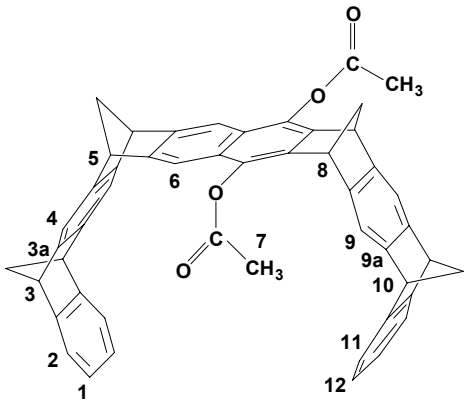
Man erkennt, dass die chemischen Verschiebungen der Brückenkopfsignale der freien Form der Pinzette H_f exakt mit denen der 1:2-Mischung aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** übereinstimmen. Im Gegensatz dazu sind die Signale der komplexierten Form H_k temperaturabhängig leicht verschoben. Durch die gelungene Zuordnung bei -45°C konnte durch Verfolgung der

temperaturabhängigen Verschiebung der Wirtsignale auch die Zuordnung der Signale bei Raumtemperatur durchgeführt werden, die aufgrund der Signalverbreiterung bei dieser Temperatur über 2D-Spektren nicht möglich war. In der folgenden Tabelle sind die Zuordnungen der Wirt- und Gastsignale bei Raumtemperatur für eine 1:1-, 2:1- und 1:2-Mischung aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.8: Chemische Verschiebungen δ_{obs} des reinen Gastes **(D0)$_2$B^{2+}**, des reinen Wirtes **8b** und die der (1/1), (1/2) und (2/1) Wirt-Gast-Mischungen aus **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) bei 25°C.



(D0)$_2$B^{2+}



8b

H		25°C			20° C
	8b	**(D0)$_2$B^{2+}/8b**			**(D0)$_2$B^{2+}**
		1/1	**2/1**	**1/2**	
a		5.888	5.970	5.872	6.055
b		8.726	n.d.	8.592	9.454
c		n. d.	n.d.	5.294	8.706
d		7.558	7.596	7.582	7.540
e		7.628	7.578	7.674	7.531
f		1.386	1.333	1.434	1.273
1	6.64	5.871	5.645	n.d.	
2	6.95	6.091	5.892	n.d.	
3	4.03	4.022	4.036	4.039	
4	7.08	7.472	7.599	7.367	
5	4.16	4.354	4.439	4.307	
6	7.29	7.235	7.241	7.266	
7	2.40	2.230	2.213	2.294	
8	4.16	4.107	4.105	4.136	
9	7.10	7.379	7.481	7.307	
10	4.06	4.231	4.298	4.190	
11	7.00	6.999	7.020	7.007	
12	6.67	6.461	6.417	6.540	

n. d. : nicht detektierbar

In der folgenden Abbildung ist nun der Bereich der temperaturabhängigen Spektren, in dem die Signale der Brückenkopfprotonen detektiert werden, noch mal vergrößert dargestellt (vgl. roter Kasten in Abb. 2.48). Bei Temperaturerniedrigung werden im ^{1}H-NMR-Spektrum der Pinzette **8b** und dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** die vier den Brückenkopf-H-Atomen von **8b** zugeordneten Signale bei δ (H-5) = 4.439 ppm, δ (H-10) = 4.298 ppm, δ (H-8) = 4.105 ppm und δ (H-3) = 4.036 ppm zunächst breiter bis zur jeweiligen Koaleszenz, die für die Protonen 5-H bzw. 10-H bei -5°C und für 8-H und 3-H bei -15°C liegt. Unterhalb der Koaleszenztemperatur kommt es dann zur Aufspaltung jedes der vier Signale in zwei einzelne, die wie oben erklärt dem freien bzw. dem komplexierten Rezeptor **8b** zugeordnet werden.

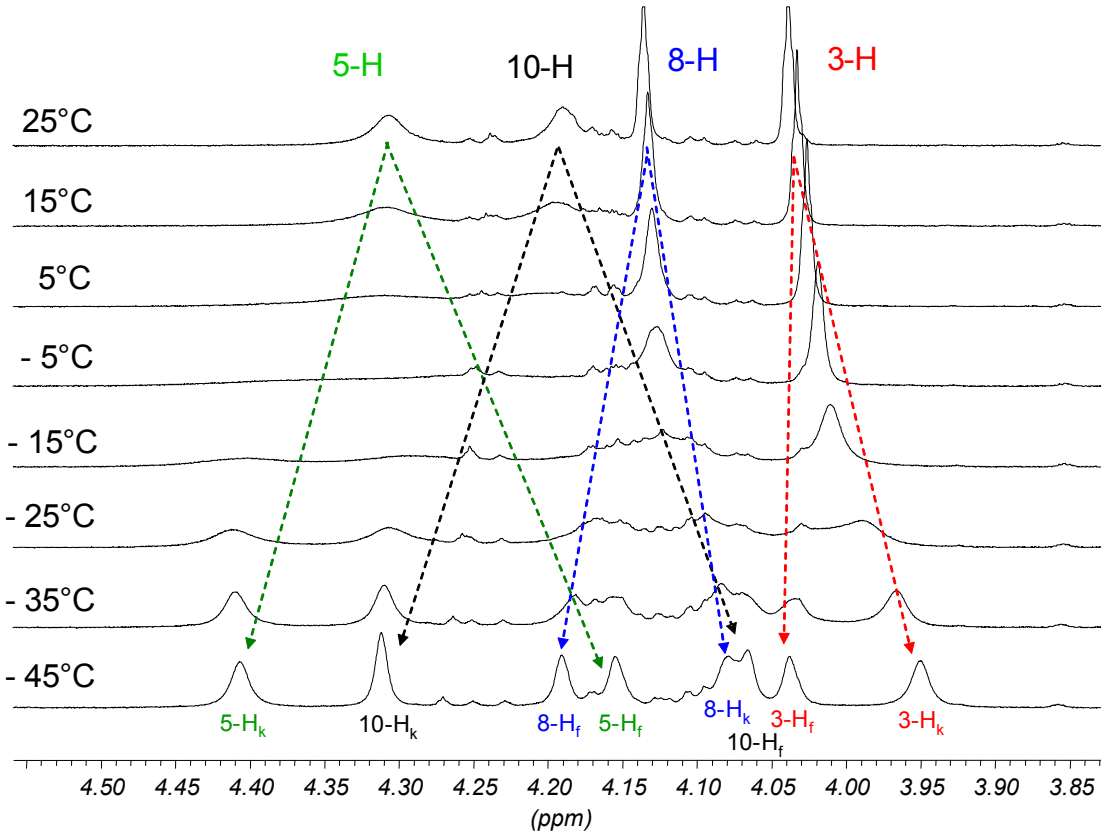


Abb. 2.50: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 0.0113 mol · L^{-1}) und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 0.0052 mol · L^{-1}) bei Temperaturen von 25°C bis -45°.

Um die Austauschfrequenz k und die Aktivierungsparameter $\Delta H^{\neq}$, $\Delta S^{\neq}$ und $\Delta G^{\neq}$ zu ermitteln, wird eine Rechner-unterstützte Linienformanalyse mit dem Programm WINDYNA[141] durchgeführt. Hier wird zur Bestimmung der Aktivierungsparameter die

Temperaturabhängigkeit der Austauschfrequenz k ausgenutzt. Es gilt die Arrhenius-Gleichung:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{13}$$

mit k = Austauschfrequenz
A = präexponentieller Faktor
R = allgemeine Gaskonstante
E_a = Aktivierungsenergie
T = Temperatur

In ihrer logarithmierten Form lautet Gleichung (13):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\,\frac{1}{T} \tag{14}$$

Die Austauschfrequenz k wird bei den unterschiedlichen Temperaturen iterativ ermittelt. Die Ergebnisse der Linienformanalyse werden in Abb. 2.51 dargestellt. Dabei sind die optimierten Spektren (rot) und die experimentellen Spektren (blau) übereinander dargestellt. Es wurden sowohl die Signale der Brückenkopf-H-Atome 5-H als auch die von 10-H simuliert.

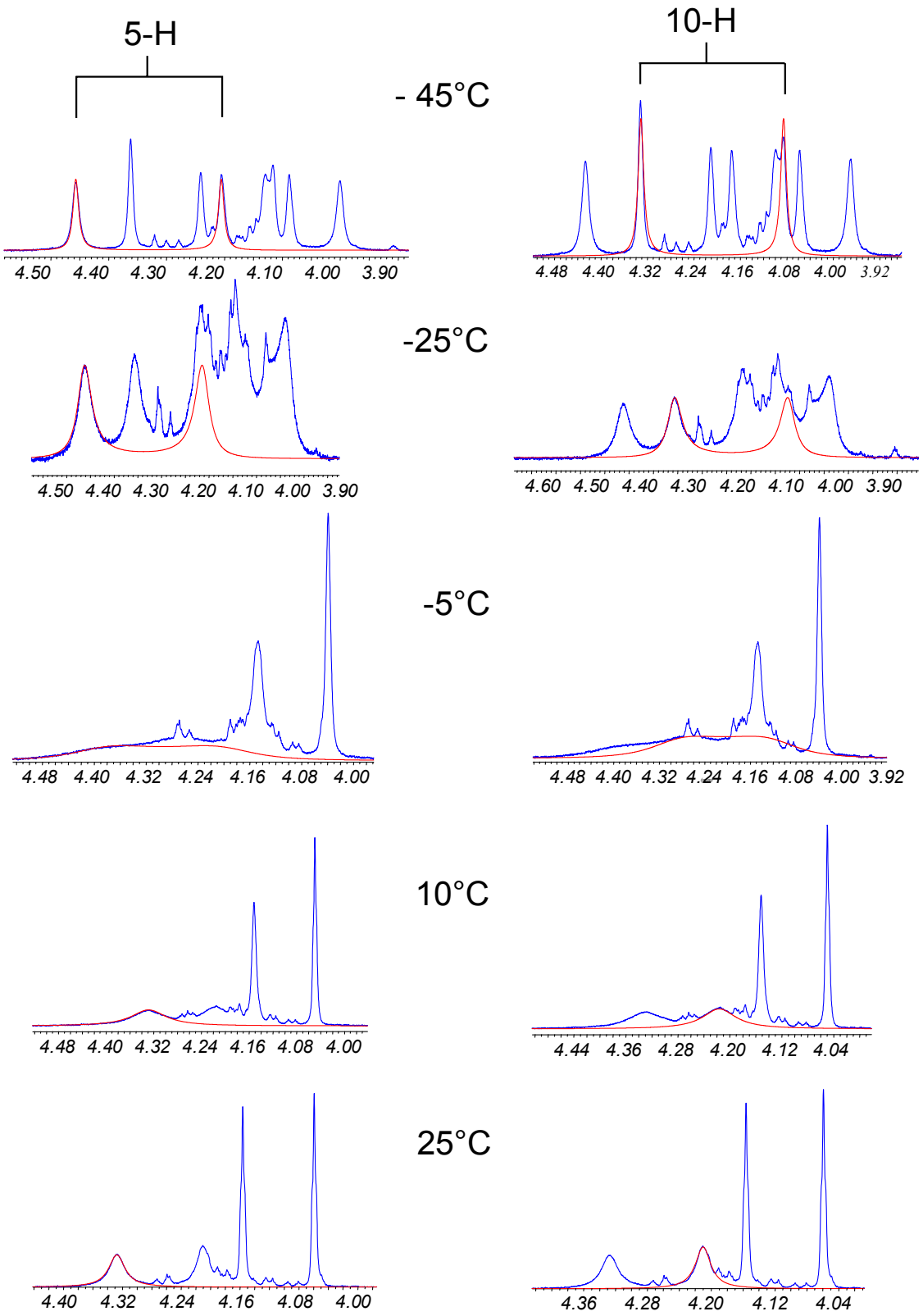


Abb. 2.51: Experimentelle (blau) und simulierte Spektren (rot) des Komplexes von **(D0)$_2$B^{2+}** und **8b** im Bereich von -45°C – 25°C in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1).

Unter Verwendung von Gleichung (14) wurde ln k_{exp} gegen T^{-1} aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt. Die Ergebnisse der Linienformanalyse sind in Tab. 2.9 zusammengefasst.

Aus dieser in Tab 2.9 gezeigten Arrhenius-Auftragung ergeben sich der präexponentielle Faktor A aus dem Achsenabschnitt und die Aktivierungsenergie E_a aus der Steigung. Die experimentellen Werte und die daraus mit den Gleichungen (15) – (17) berechneten Aktivierungsparameter sind ebenfalls in 2.9 zusammengefasst.

$$\Delta S^{\neq} = R \left(\ln A - \ln \left(\frac{k_B\, T}{h} \right) - 1 \right) \tag{15}$$

$$\Delta H^{\neq} = E_a - R\,T \tag{16}$$

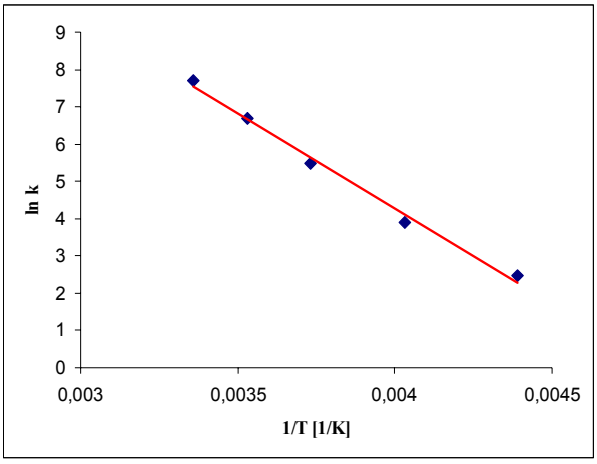
$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\,\Delta S^{\neq} \tag{17}$$

mit A = präexponentieller Faktor
E_a = Aktivierungsenergie
T = Temperatur
R = allgemeine Gaskonstante 1.987 cal · (mol·K)$^{-1}$
k_B = Boltzmann-Konstante 3.302 10^{-24} cal · mol^{-1}
h = Planck-Konstante 1.584 10^{-34} cal · s

Tabelle 2.9: Bestimmung der Aktivierungsparameter (freie Aktivierungs-Enthalpie $\Delta G^{\neq}$, Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ und Aktivierungsentropie $\Delta S^{\neq}$) durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstante k der Dissoziation des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** mittels Linienformanalyse der ^{1}H-NMR Signale der Protonen 5-H bzw. 10-H von **8b**.

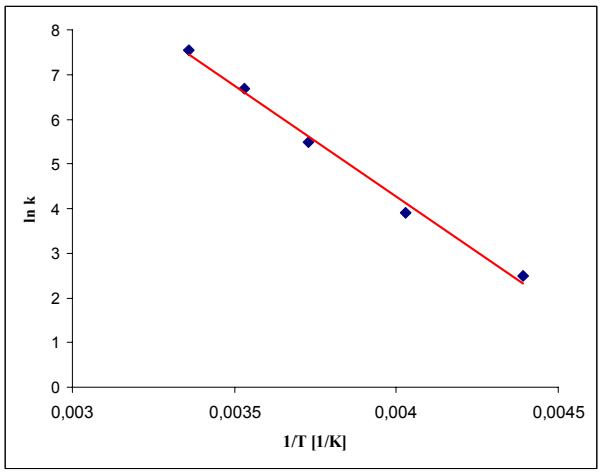
T [°C]	k [s^{-1}]	
	δ(5-H)	δ(10-H)
25	2200	1900
10	800	800
-5	240	240
-25	50	50
-45	12	12

(a)



A [s^{-1}]	$5.14 \cdot 10^{+10}$
E_a [kcal · mol^{-1}]	(10.1 ± 0.5)
T_m [K]	263.00
r^2	0.9933
$\Delta H^{\neq}$ [kcal · mol^{-1}]	(9.6 ± 0.5)
$\Delta G^{\neq}$ [kcal · mol^{-1}]	(12.6 ± 0.7)
$\Delta S^{\neq}$ [cal · mol^{-1} · K^{-1}]	- (11.3 ± 1.8)

(b)



A [s^{-1}]	$3.42 \cdot 10^{+10}$
E_a [kcal · mol^{-1}]	(9.9 ± 0.4)
T_m [K]	263.00
r^2	0.9948
$\Delta H^{\neq}$ [kcal · mol^{-1}]	(9.4 ± 0.4)
$\Delta G^{\neq}$ [kcal · mol^{-1}]	(12.6 ± 0.6)
$\Delta S^{\neq}$ [cal · mol^{-1} · K^{-1}]	- (12.1 ± 1.6)

Nachdem der Prozess der Dissoziation-Assoziation in einem Gemisch aus Aceton und Chloroform (2:1) durchgeführt worden ist, sollte auch hier die Lösungsmittelabhängigkeit dieses Prozesses untersucht werden. Aus diesem Grund wurde das vorliegende Wirt-Gast-System aus **8b** und $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ auch in Dichlormethan untersucht.

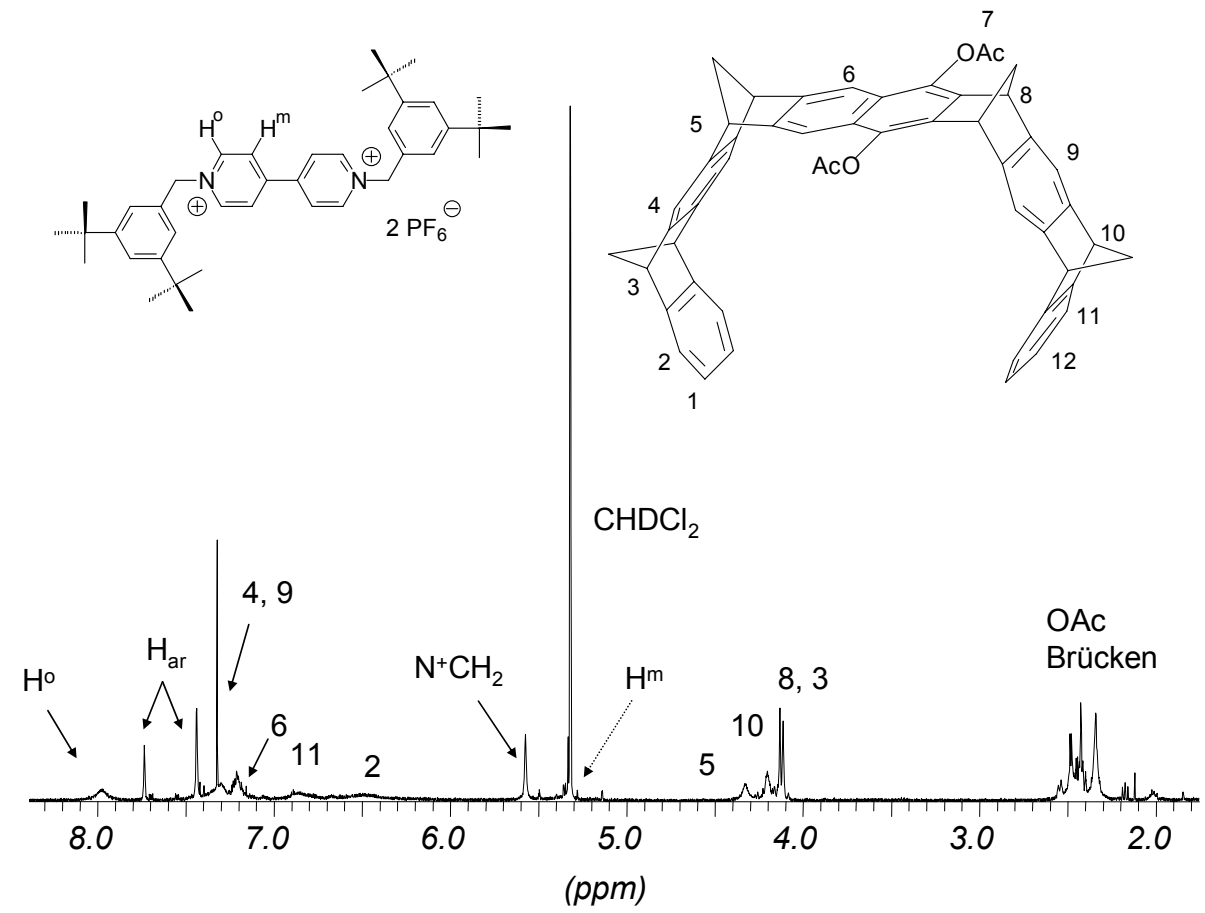


Abb. 2.52: ^{1}H-NMR-Spektrum (500 MHz, Dichlormethan) einer 1.7:1-Mischung aus Pinzette **8b** und Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** bei 25°C.

Die Zuordnung der Mittelwertsignale der Pinzette 8-H, 10-H, 3-H, und 5-H bei 25°C (siehe Abb. 2.48 bzw. im vergrößerten Ausschnitt in Abb. 2.50) ergibt sich aus dem Verdünnungstitrations-Experiment (vgl. Abb. 2.13), in welchem die Verschiebungen dieser Protonen zu denen der freien Pinzette **8b** verfolgt werden konnten. Weiterhin wurden 2D-Spektren (HH-COSY, CH-COSY, HMBC) der 2:1-Mischung bei -45°C aufgenommen, was die Signalzuordnung, die durch die Spektren bei Raumtemperatur erfolgt war, bestätigte.

In Analogie zu den Untersuchungen in Aceton/Chloroform (2:1) wurde auch in Dichlormethan eine Mischung, in der der Rezeptor **8b** im Überschuss vorliegt (1.7:1), untersucht und die Ausschnitte der temperaturabhängigen Spektren, in denen die Brückenköpfe zu sehen sind, analysiert.

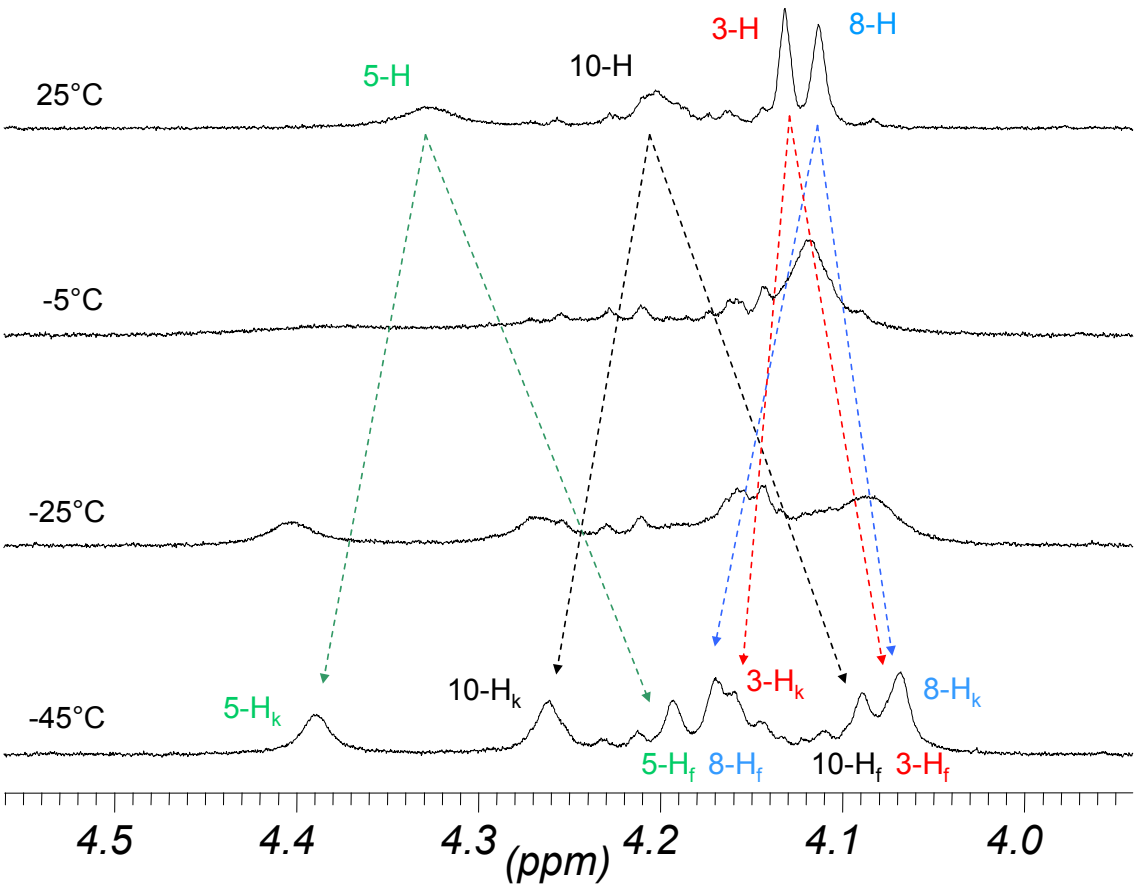


Abb. 2.53: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 8.6 mmol · L^{-1}) und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 5.4 mmol · L^{-1}) bei Temperaturen von 25°C bis -45°.

Bei 25°C können vier Signale für die Brückenkopfprotonen 5-H, 10-H, 3-H und 8-H detektiert werden, welche das Mittelwertsignal der komplexierten und der freien Pinzette **8b** darstellen. Bei Temperaturerniedrigung werden diese Signale zunächst breiter und es kommt zur Koaleszenz. Im Spektrum bei -45°C findet man Signale, die der freien und der komplexierten Pinzette **8b** zuzuordnen sind (siehe Abb. 2.53), so wie dies bereits für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1) beschrieben wurde. Bei Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel kommt es allerdings zur Überlagerung der Signale der Brückenkopfprotonen der freien und der komplexierten Pinzette **8b**. Deswegen konnte keine Linienformanalyse durchgeführt werden. Unter Verwendung von Gleichung (18), in der k (= $\delta\nu$ · 2.22 = 222) die Austauschfrequenz bei der Koaleszenztemperatur ist, die durch den Unterschied der Resonanzfrequenzen $\delta\nu$ = ν (5-H_f) - ν (5-H_k) =100 für die beiden aufgespaltenen Signale bestimmt werden kann, konnte jedoch die Gibbs-Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ bei der Koaleszenztemperatur von 0°C zu 13 kcal/mol abgeschätzt werden. [142]

$$\Delta G^{\neq} = -\,RT \ln K^{\neq} = -\,RT \ln \frac{h \cdot k}{k_b \cdot T} \qquad k_{(\text{Koaleszenz})} = \delta\nu \cdot 2.22 \tag{18}$$

mit $K^{\neq}$ = Aktivierungs-Assoziationskonstante
k = Austauschfrequenz
T = Temperatur
R = allgemeine Gaskonstante 1.987 cal · $(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
k_b = Boltzmann-Konstante $3.302\ 10^{-24}$ cal · mol^{-1}
h = Planck-Konstante $1.584\ 10^{-34}$ cal · s
ν = Resonanzfrequenz
$\delta\nu$ = Unterschied der Resonanzfrequenzen für die beiden aufgespaltenen Signale (komplexiert und frei)

Die Gibbs-Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}_{\text{diss}}$ aus dieser Abschätzung ist mit $\Delta G^{\neq}_{\text{diss}}$ = 13 kcal/mol etwa gleich groß, wie der aus der Linienformanalyse gewonnene Wert von $\Delta G^{\neq}_{\text{diss}}$ = 12.6 kcal/mol in der Mischung aus Aceton und Chlorform (2:1).

Nachdem der Dissoziations-Assoziationsprozess mit der Diacetoxy-Naphthalin-Pinzette **8b** untersucht worden war, sollte nun zum Vergleich auch die unsubstituierte Pinzette **8a** als Rezeptor verwendet werden.
Wie schon im Abschnitt der Thermodynamik erwähnt, fällt ein Teil des Komplexes **$(D0)_2B^{2+}$@8b** in einer 2:1-Mischung aus Aceton und Dichlormethan aus, um aber dennoch Aussagen über die Struktur, die Stabilität und das Komplexbildungsverhalten zu erlangen wurde diese äquimolare Mischung aus **8a** und **$(D0)_2B^{2+}$** mit weiterem Gast **$(D0)_2B^{2+}$** versetzt und bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch vermessen.

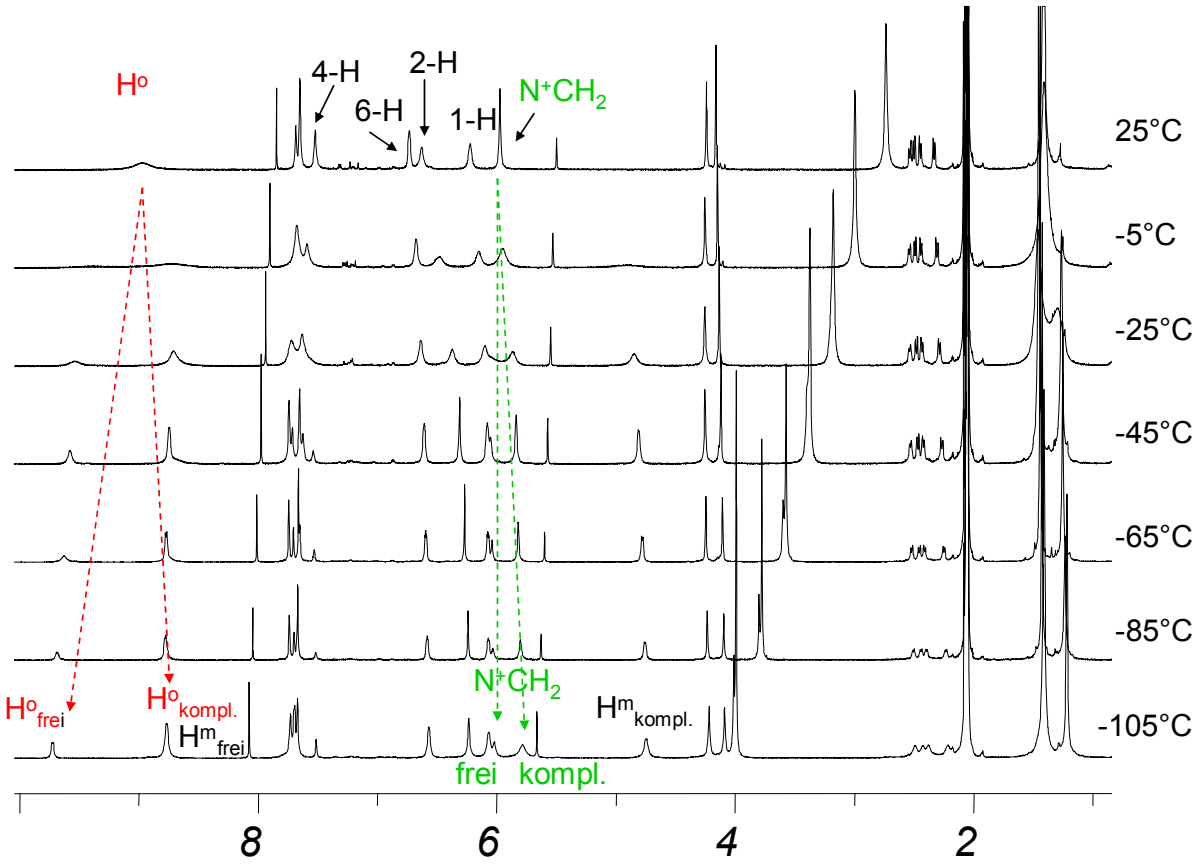


Abb. 2.54: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8a** ([**8a**] = 3.6 mmol · L^{-1}) und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 4.9 mmol · L^{-1}) bei Temperaturen von 25°C bis -105°.

Nach der Einwaage ergibt sich ein molares Verhältnis von 1:1.15 (**8a**/**(D0)$_2$B^{2+}**). Das Integralverhältnis von Gast **(D0)$_2$B^{2+}** zu **8a** ergibt sich zu 1:1.3. Anhand des Integralverhältnisses kann berechnet werden, dass etwa 50% des Gastes als Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** ausgefallen ist. Die Lösung, die nun temperaturabhängig untersucht wurde enthält also **(D0)$_2$B^{2+}** in einer Konzentration von c = 3.6 mmol/L und **8a** in einer Konzentration von c = 4.9 mmol/L.

In Abb. 2.54 sind die Spektren in einem Temperaturbereich von -105°C bis 25°C dargestellt. Bei 25°C sieht man die Signale der Protonen H^o und N^+CH_2, die das Mittelwertsignal aus komplexierter und freier Form des Bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** darstellen. Bei Abkühlung der Mischung koaleszieren diese Signale und es kommt zu einer Aufspaltung der Signale. Ab einer Temperatur von -25°C sind Signale für die freie Form und die komplexierte Form des Bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** zu erkennen. Dies spricht für ein Ausfrieren des Dissoziations-Assoziations-Prozesses. Eine Linienformanalyse, die die Bestimmung der Gibbs-Aktivierungsenergie der Dissoziation möglich macht, konnte auch hier nicht durchgeführt

werden, da es zu einer Überlagerung der relevanten Signale mit anderen Signalen kommt. Die spezifische Geschwindigkeitskonstante ($k = \delta\nu \cdot 2.22$ ($\delta\nu = \nu$ (H^o_f) - ν (5-H^o_k) $= 477$) und die Gibbs-Aktivierungsenergie der Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ konnte hier für die Koaleszenztemperatur von 5°C zu 12.4 kcal/mol abgeschätzt werden (Gl. 18).[142] Dieser Wert liegt in Rahmen der Fehlergrenzen im gleichen Bereich, wie der für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b**. Demnach hat der Substituent am Spacer kaum Einfluss auf die Geschwindigkeit der Komplexdissoziation mit dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}**.

Daraufhin stellte sich hier die Frage, in wie weit die dendritischen Reste am Gast einen Einfluss auf die Dynamik der Komplexbildung haben.

Um diese Frage zu beantworten, wurden zunächst temperaturabhängige Spektren von einer 2:1-Mischung aus Wirt **8b** und Gast **(D1)$_2$B^{2+}** aufgenommen. Im Gegensatz zu den Untersuchungen des Komplexes der Pinzette **8b** mit **(D0)$_2$B^{2+}** wurde hier Dichlormethan anstelle von Chloroform verwendet, da dieses Lösungsmittelgemisch auch bei tieferen Temperaturen noch Messungen zulässt, die in einer Mischung aus Aceton und Chloroform nicht möglich sind. In Abbildung 2.55 sind die Spektrenausschnitte für die Brückenkopfprotonen 3-H, 5-H, 8-H und 10-H bei 25°C, -25°C und -55°C dargestellt. Wie schon die Untersuchungen des Bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** gezeigt hatten, kommt es auch hier zu einer Aufspaltung der Signale bei tiefen Temperaturen, was für das „Ausfrieren“ des Dissoziations-Assoziationsprozesses spricht.

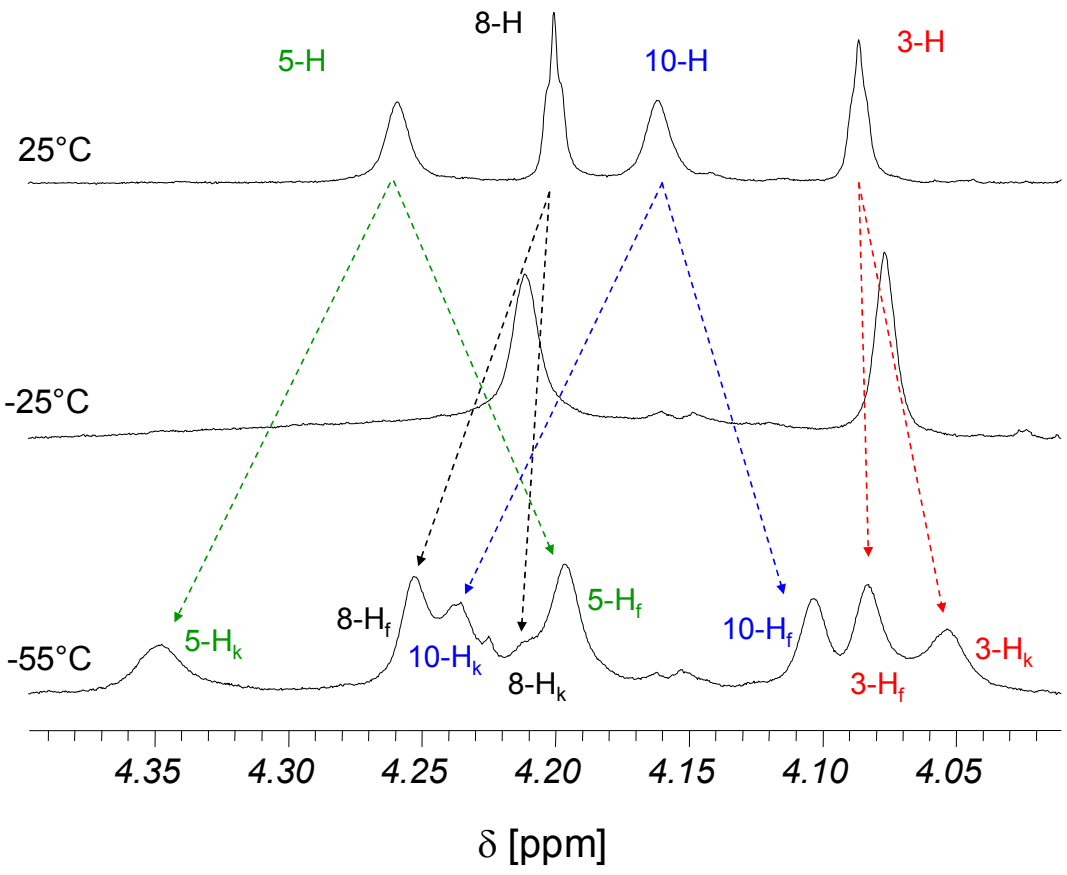


Abb. 2.55: ^{1}H-NMR-Spektren einer 2:1 Mischung von **8b** und **(D1)$_2$B^{2+}** in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 (1:2) bei verschiedenen Temperaturen.

Im Spektrum bei -55°C werden die ^{1}H-NMR Signale bei δ = 4.253, 4.196, 4.103 und 4.083 ppm den Protonen 8-H$_f$, 5-H$_f$, 10-H$_f$ und 3-H$_f$ der freien Pinzette **8b** durch Vergleich mit einem Spektrum der reinen Pinzette **8b** zugeordnet. Die ^{1}H-NMR Signale bei δ = 4.347, 4.235, 4.196 und 4.053 ppm werden den korrespondierenden Protonen 5-H$_k$, 10-H$_k$, 8-H$_k$ und 3-H$_k$ des Komplexes **(D1)$_2$B^{2+}@8b** durch Vergleich mit dem Spektrum des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** bei -45°C zugeordnet.

Leider ist die Überlagerung einiger Signale so stark, dass hier nur das Signal für Proton 5-H zur Linienformanalyse[141] verwendet werden konnte. In Abb. 2.56 sind die gemessenen (schwarze Linie) und die simulierten Spektren (rote Linie) für ausgewählte Temperaturen dargestellt.

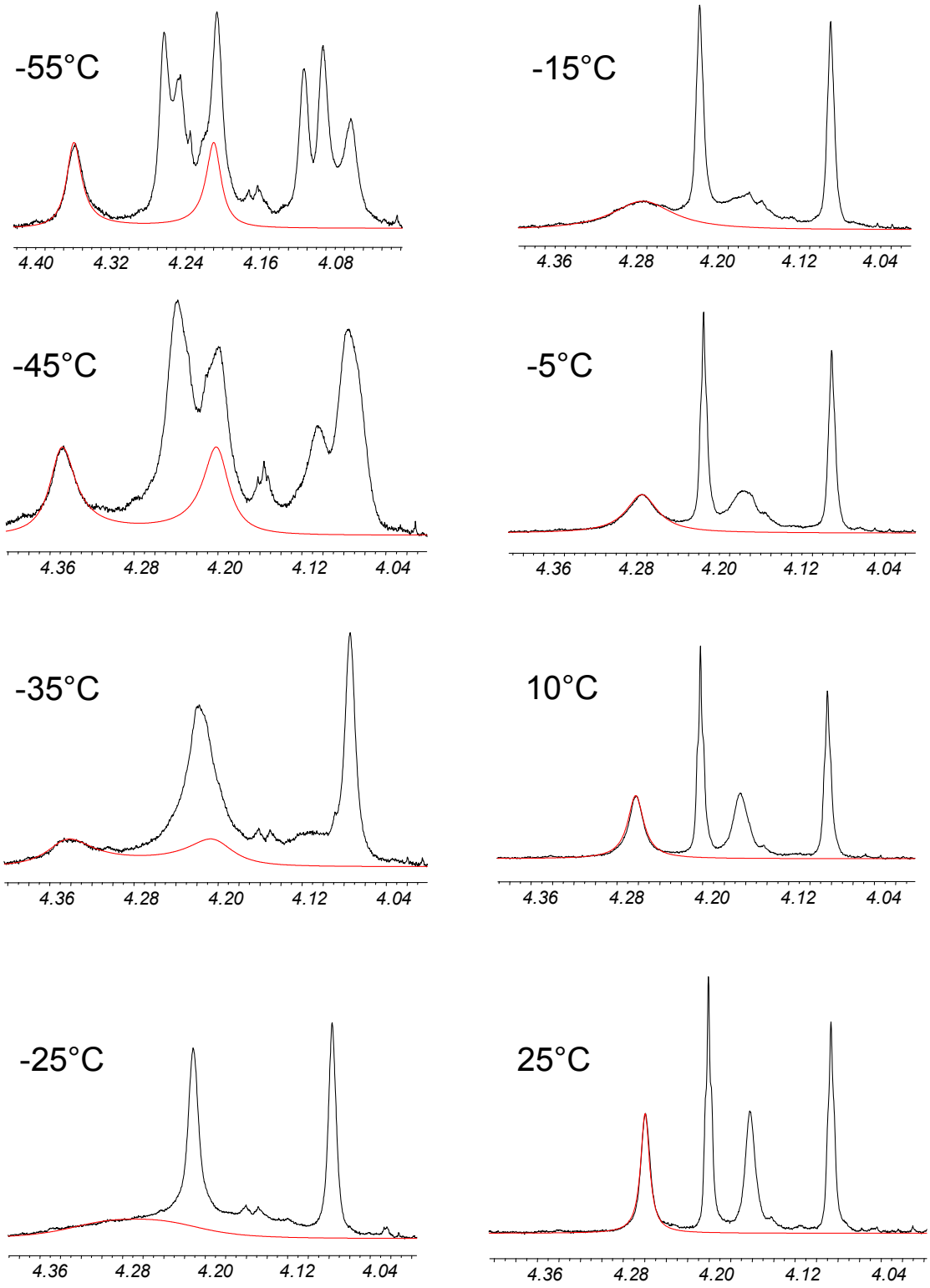
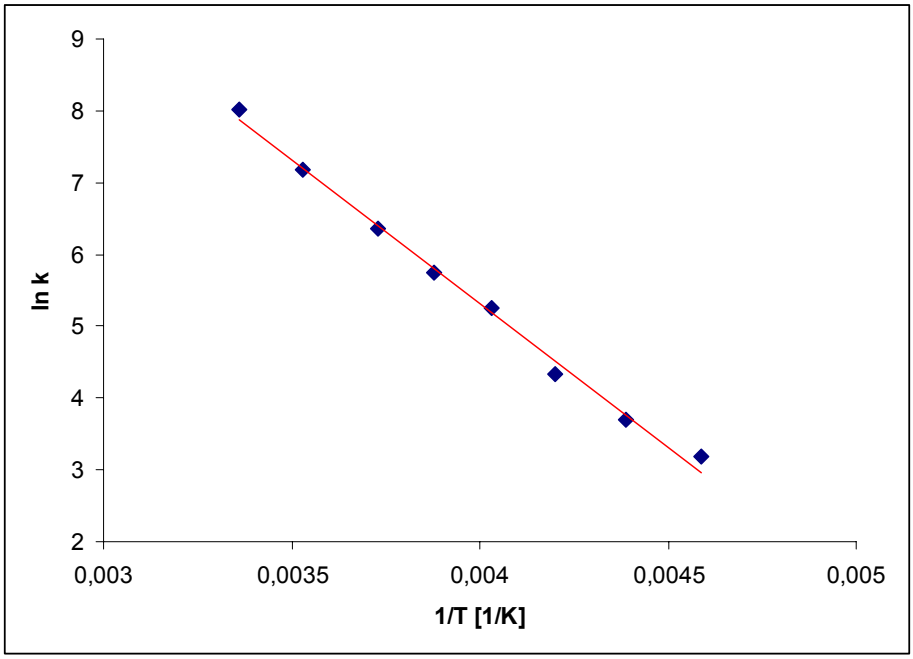


Abb. 2.56: Bestimmung der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für die Dissoziation des Komplexes **(D1)$_2$B^{2+}@8b** durch temperaturabhängige Linienformanalyse des Signals 5-H der Pinzette **8b**.

Mit den ermittelten spezifischen Geschwindigkeitskonstanten ließen sich die Aktivierungsparameter für die Dissoziation des Komplexes der Pinzette **8b** mit dem symmetrisch mit dendritischen Resten der ersten Generation substituierten Bipyridinium-Salz **(D1)$_2$B^{2+}** bestimmen.

Tabelle 2.10: Bestimmung der Aktivierungsparameter (freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$, Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ und Aktivierungs-Entropie $\Delta S^{\neq}$) durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Geschwindigkeitskonstante k der Dissoziation des Komplexes **(D1)$_2$B^{2+}@8b** mit Hilfe der Linienformanalyse des ^{1}H-NMR Signals des Protons 5-H der Pinzette **8b**.

T [°C]	k [s^{-1}]
25	3000
10	1300
- 5	570
-15	310
-25	190
-35	76
-45	40
-55	24



E_A [kcal/mol]		7.9 ± 0.2
log A		9.24 ± 0.21
T = −15°C	$\Delta G^{\neq}$	12.0 ± 0.3 kcal/mol
	$\Delta H^{\neq}$	7.4 ± 0.2 kcal/mol
	$\Delta S^{\neq}$	-18.0 ± 0.9 cal/mol·K

Im Vergleich zum unsubstituierten Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** ergibt sich eine um 0.6 kcal/mol niedrigere Gibbs-Aktivierungsenthalpie. Dies kann auf den solvophoben Effekt zurückgeführt werden, da **(D1)$_2$B^{2+}** im Gegensatz zu **(D0)$_2$B^{2+}** ohne Pinzette nicht im vorgelegten Lösungsmittelgemisch löslich war. Daher stellt das Solvens keine große Konkurrenz zur Umgebung durch die Pinzette **8b** dar, was auch die höhere Assoziationskonstante und somit die höhere Stabilität des Komplexes **(D1)$_2$B^{2+}@8b** erklärt.

Nach der Untersuchung des Dissoziations-Assoziations-Prozess für das symmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz **(D1)$_2$B^{2+}** wurde nun eine 2:1- Mischung aus Wirt **8b** und dem unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salz der ersten Generation **D1B^{2+}** temperaturabhängig spektroskopisch untersucht. In Abb. 2.56 ist wie bei den vorherigen Untersuchungen wieder der Bereich der Spektren dargestellt, in dem die Signale der Brückenköpfe der Pinzette **8b** zu beobachten sind. Bei Raumtemperatur erkennt man vier scharfe Signale für die Brückenkopfprotonen 5-H, 8-H, 10-H und 3-H. Kühlt man die Mischung ab, so werden die Signale breiter und bei einer Temperatur von -75°C ist eindeutig die Aufspaltung der Signale in solche für die freie Pinzette **8b** und die komplexierte Pinzette **8b** zu erkennen. Leider sind die Signale 10-H_k, 5-H_k, 8-H_k und 3-H_k (δ = 4.335, 4.306, 4.224 und 4.184) im Gegensatz zu denen für die freie Pinzette **8b** 8-H_f, 5-H_f, 10-H_f, 3-H_f (δ = 4.276, 4.191, 4.097 und 4.084 ppm) noch sehr breit und werden bei weiterer Abkühlung auch nicht schärfer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die verschiedenen dynamischen Prozesse ineinander übergehen und nicht erst die Dissoziation und dann der Shuttle-Prozess einfriert. Im Vergleich dazu war die Dissoziation für das symmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz **(D1)$_2$B^{2+}** schon bei einer Temperatur von -55°C ausgefroren.

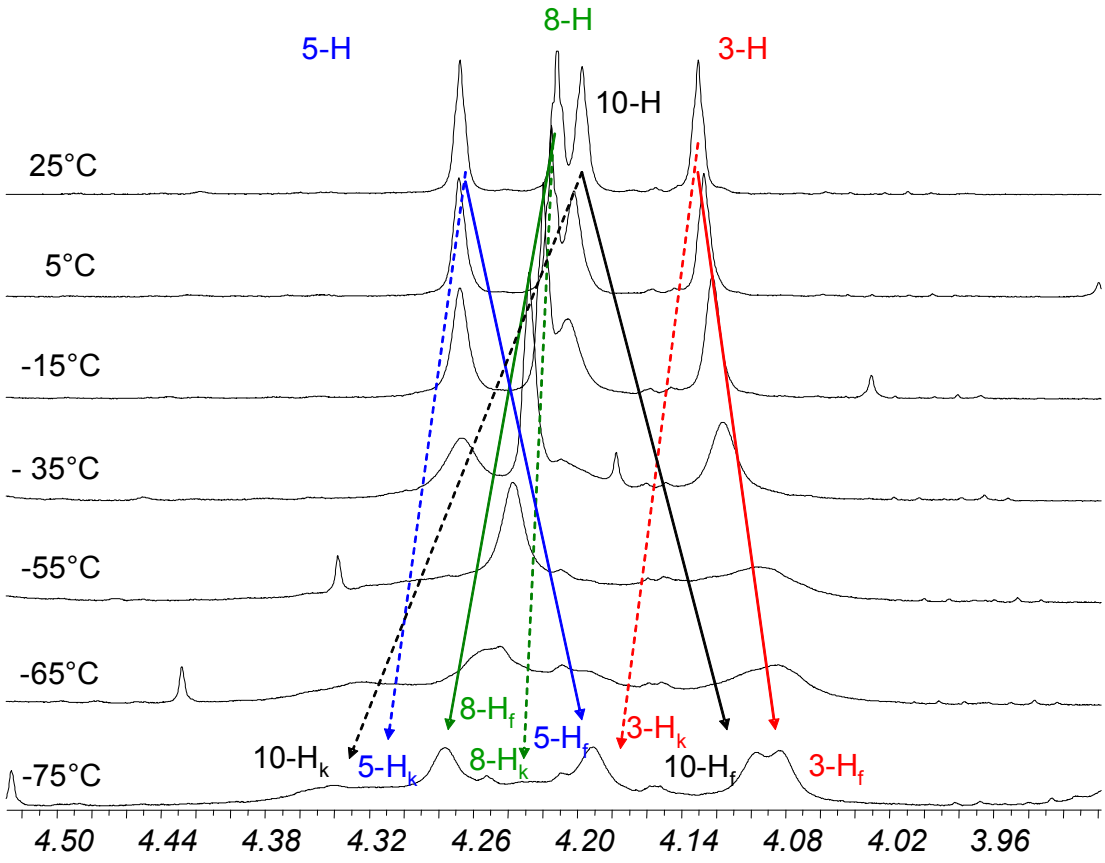


Abb. 2.57: ^{1}H-NMR Spektren einer 1:2-Mischung aus Bipyridinium-Salz **D1B**$^{2+}$ und Pinzette **8b** in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 (1:2) bei verschiedenen Temperaturen.

Aufgrund der Überlagerung einiger Signale und der starken Verbreiterung der Signale der Pinzette **8b** im Komplex (H_k), war eine Linienformanalyse in diesem Fall nicht möglich. Allerdings konnte auch hier die spezifische Geschwindigkeitkonstante $k = \delta\nu \cdot 2.22$ und damit die Gibbs-Aktivierungsenergie für den Prozess der Dissoziation abgeschätzt werden (Gl. 18).[142] In Tabelle 2.11 sind die ermittelten Werte für alle Brückenkopfprotonen zusammenfassend dargestellt. Die unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen ergeben sich aus der unterschiedlich starken Aufspaltung der einzelnen Signale ($\delta\nu$).

Tabelle 2.11: Gibbs-Aktivierungsenergien für den Prozess der Dissoziation und die zur Abschätzung (unter Verwendung von Gleichung (18)) benutzte Koaleszenztemperatur $T_{koal.}$ und die entsprechende Aufspaltung der Signale $\delta\nu$ für die verschiedenen Brückenkopfprotonen.[142]

Proton	$\delta\nu$	$T_{koal.}$	$\Delta G^{\neq}$
3	50	-55°C	10.6
5	57.5	-55°C	10.5
8	26	-65°C	10.3
10	119	-45°C	10.7

Zum Vergleich mit dem symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salz **(D1)$_2$B^{2+}** wird hier der Wert für das Signal 5-H herangezogen. Es zeigt sich, dass die Dissoziation für das unsymmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** mit $\Delta G^{\neq}$ = 10.5 kcal/mol eine deutlich niedrigere Energie erfordert als die für das symmetrisch substituierte der ersten Generation **(D1)$_2$B^{2+}** mit $\Delta G^{\neq}$ = 12.0 kcal/ mol und der nullten Generation **(D0)$_2$B^{2+}** mit $\Delta G^{\neq}$ = 12.6 kcal/mol.

2.2.4.2 Dynamische Studien des „Shuttle“-Prozesses

Bei der Untersuchung der Dynamik des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** wird neben der Dissoziation noch ein weiterer Prozess beobachtet. Das Abkühlen der Proben über den Punkt hinaus, an dem die Dissoziation „ausfriert“, zeigt, dass ein weiterer dynamischer Prozess stattfindet. Man sieht nämlich eine erneute Verbreiterung der Signale, die der komplexierten Form der Pinzette **8b** und dem komplexierten Gast **(D0)$_2$B^{2+}** zugeordnet worden sind.

In der folgenden Abbildung sind diese Signalverbreiterungen exemplarisch für die 2:1-Mischung aus **8b** und **(D0)$_2$B^{2+}** in Aceton/Chloroform dargestellt. Der Bereich der Brückenkopfprotonen ist in Abb. 2.59 noch einmal vergrößert dargestellt.

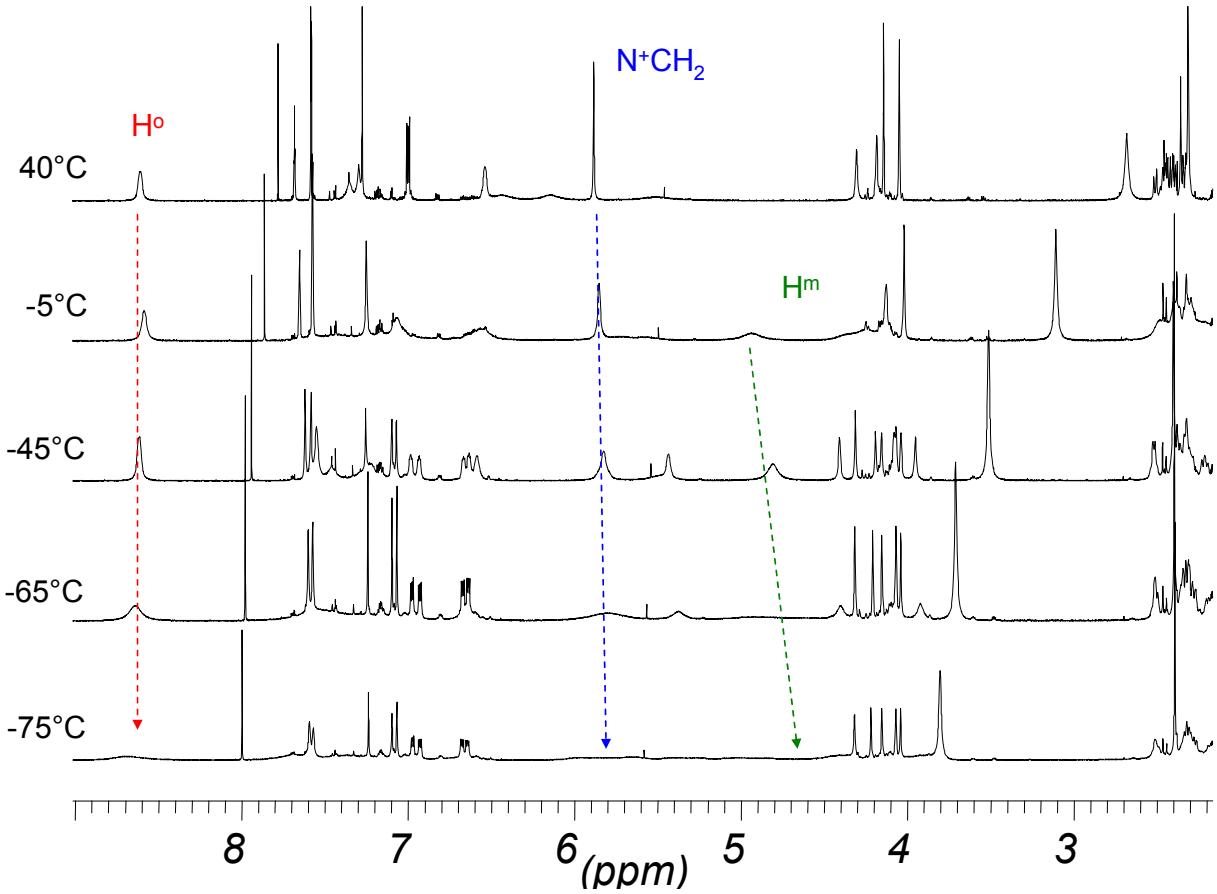


Abb. 2.58: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ 2:1) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 11.3 mmol · L^{-1}) und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 5.2 mmol · L^{-1}) bei Temperaturen von 40°C bis -75°.

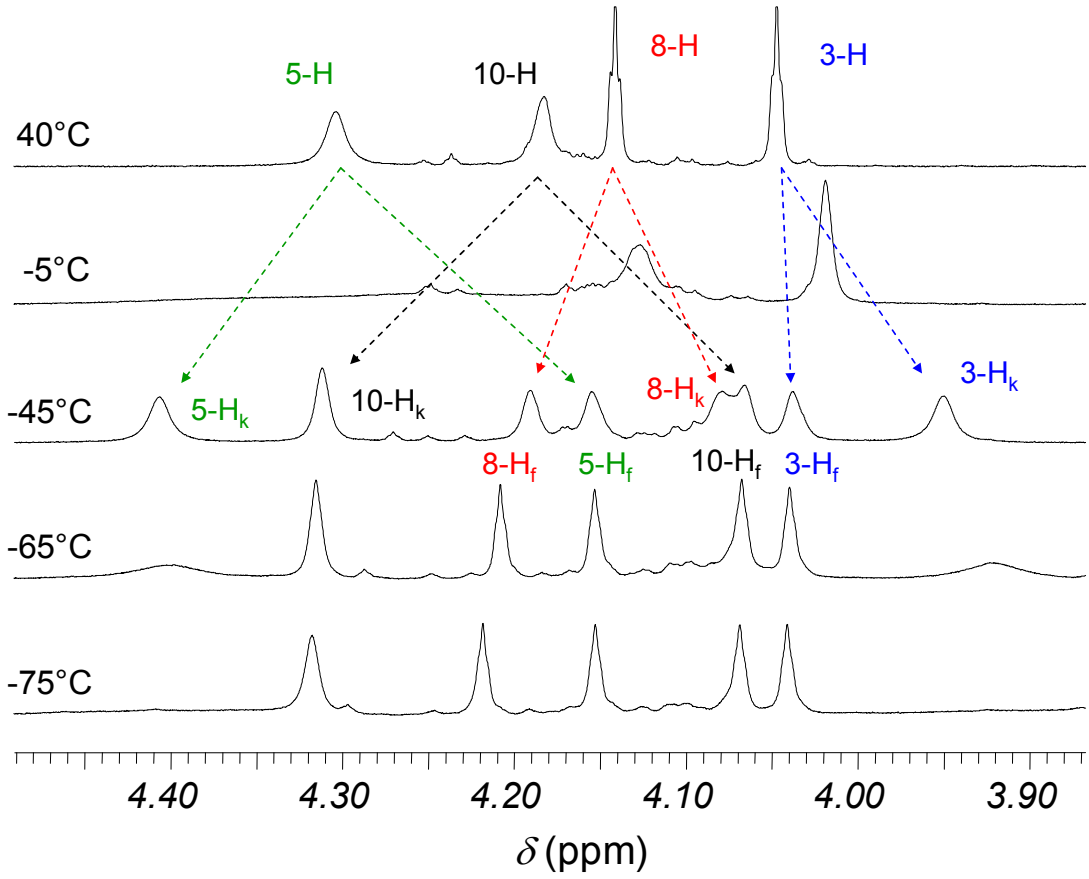


Abb. 2.59: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ 2:1) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 11.3 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$] = 5.2 mmol · L^{-1}) bei Temperaturen von 40°C bis -75°.

Man erkennt, dass die Signale des freien Rezeptors **8b** im Gegensatz zu denen für die komplexierte Form scharf bleiben (siehe Abb. 2.59). Zu beachten ist allerdings, dass in der Mischung in Aceton/Chloroform (2:1) ein Komplexsignal, das von H-10, ebenfalls scharf bleibt. Dies lässt sich damit erklären, dass die chemisch nicht mehr äquivalenten Protonen nach Ausfrieren dieses zweiten Prozesses zufällig die gleiche chemische Verschiebung zeigen, und daher keine Verbreiterung des Signals detektiert wird.

Prinzipiell sind hier zwei verschiedene dynamische Prozesse möglich. Der erste ist die Rotation des Gastes um seine Längsachse innerhalb der Pinzettenkavität. Diese Rotation bewirkt, dass die Substratsignale H^o/H^o und H^m/H^m oder $H^{o'}/H^{o'}$ und $H^{m'}/H^{m'}$ an ein und dem gleichen Pyridinium-Ring bei hohen Temperaturen als Mittelwertsignal vorliegen, obwohl sie im Komplex mit der Pinzette **8b** aufgrund der Acetoxy-Substituenten chemisch nicht äquivalent sind. Bei Temperaturen unterhalb von -45°C werden die Signale bei δ = 8.61, 5.83 und 4.81 ppm, die den Bipyridinium-Protonen H^o, N^+CH_2 und H^m zugeordnet werden können, breit, was durch das Einfrieren der Rotation ausgelöst werden könnte. Dieser Prozess bewirkt

allerdings keine Aufspaltung der Signale der Brückenkopfprotonen, der aber ebenfalls beobachtet wird. Die Rotation kann daher nicht für die erneute Verbreiterung der Brückenkopfprotonen verantwortlich sein. Der zweite Prozess, der für diese Verbreiterung verantwortlich ist, ist der „Shuttle“-Prozess, in dem sich die Pinzette abwechselnd über dem einen und dann über dem anderen Pyridinium-Ring des Bipyridinium-Salzes befindet. Wenn dieser Prozess eingefroren wird, dann erwartet man, dass die Brückenkopfprotonen H_k bzw. $H_{k'}$ jeweils nicht mehr äquivalent sind und unterschiedliche Resonanzfrequenzen im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigen. In der folgenden Abbildung ist schematisch der eingefrorene „Shuttle“-Prozess dargestellt.

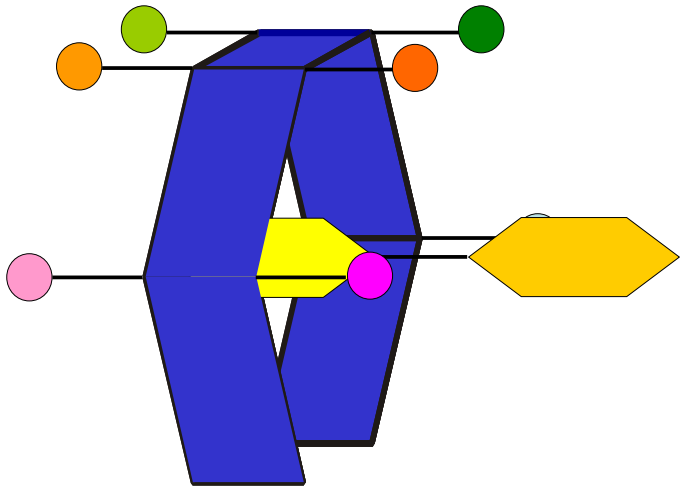


Abb. 2.60: Schematische Darstellung des „ausgefrorenen“ Shuttleprozesses mit den acht verschiedenen Protonen der Brückenköpfe.

Das Bipyridinium-System liegt nun mit einem Ring innerhalb und mit dem anderen Ring außerhalb der Kavität. Im Tieftemperaturspektrum sind auch verschiedene Signale für die beiden Pyridinium-Ringe zu erkennen. Die acht unterschiedlichen Protonen sind zur Veranschaulichung unterschiedlich gefärbt dargestellt. Die vier Protonen, die in Richtung des nicht komplexierten Ringes zeigen, sind dunkler eingefärbt.

Wie schon für den Komplex der Pinzette **8b** mit $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ in der 2:1-Mischung aus Aceton und Chloroform dargestellt, ergibt sich auch in Dichlormethan eine Verbreiterung der Brückenkopfprotonen des komplexierten Anteils der Pinzette.

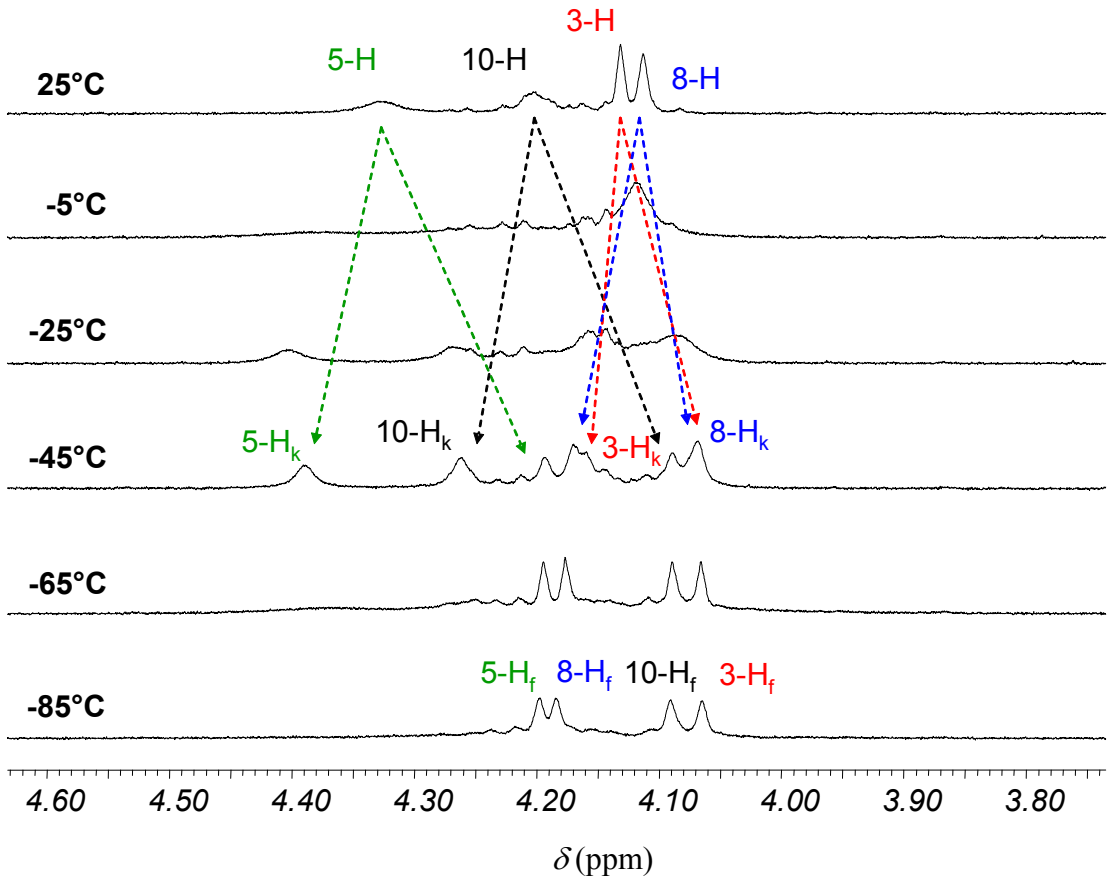


Abb. 2.61: Ausschnitt aus den ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 8.6 mmol · L^{-1}) und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 5.4 mmol · L^{-1}) bei Temperaturen von 25°C bis -85°.

Leider konnten sowohl in Dichlormethan als auch in der Mischung aus Aceton/Chloroform die Spektren bei noch tieferen Temperaturen, die die Aufspaltung der Brückenkopfsignale zeigen sollte, nicht aufgenommen werden, da dann das Lösungsmittel einfriert. Aus diesem Grund konnte in diesen beiden Fällen auch die Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ für den Shuttle-Prozess nicht direkt bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Aufspaltung der Signale H_k im Bereich von $\delta\nu \approx 100$ Hz liegen, konnte die Aktivierungsenergie für den Shuttle-Prozess nach Gleichung (18) abgeschätzt werden. In der Mischung aus Aceton und Chloroform ergibt sich bei der Koaleszenztemperatur von -75°C ein Wert von $\Delta G^{\neq} \approx 9.3$ kcal/mol und in Dichlormethan ein Wert von $\Delta G^{\neq} \approx 8.8$ kcal/mol bei einer Koaleszenztemperatur von -85°C.

Zur Untersuchung des Shuttle-Prozesse, der sich ja für das System aus Pinzette **8b** und **(D0)$_2$B^{2+}** schon angedeutet hatte, wurde bei der Untersuchung des mit dendritischen Resten der ersten Generation symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salz **(D1)$_2$B^{2+}** keine 2:1

Mischung aus Wirt **8b** und Gast **(D1)$_2$B^{2+}** in Abhängigkeit von der Temperatur vermessen, sondern eine 1.2:1 – Mischung, in der der Gast **(D1)$_2$B^{2+}** in leichtem Überschuss vorgelegt wurde. Dadurch ergeben sich für den ausfrierenden Shuttle-Prozess nicht zwölf verschieden Signale (vier für den freien Anteil an Rezeptor und acht für den komplexierten Anteil an Rezeptor), sondern nur acht, da der Rezeptor vollständig in komplexierter Form vorliegt.

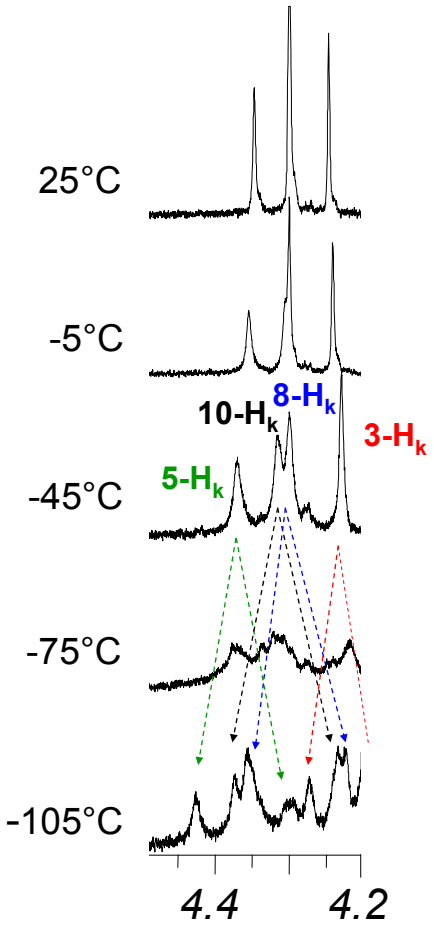


Abb. 2.62: ^{1}H-NMR Spektren einer 1.2:1 Mischung aus **(D1)$_2$B^{2+}** und der Pinzette **8b** in CD_2Cl_2/ Aceton-d_6 (1:2) bei verschiedenen Temperaturen, die den Shuttle-Prozess darstellen.

Betrachtet man die temperaturabhängigen Spektren, die von dieser Mischung aufgenommen wurden, so erkennt man zunächst, dass bei Raumtemperatur die Signale für 8-H und 10-H zusammenfallen (siehe Abb. 2.62). Beim Abkühlen der Mischung erkennt man, dass bei -45°C nur die vier Signale 5-H$_k$ (4.339 ppm), 10-H$_k$ (4.230 ppm), 8-H$_k$ (4.198 ppm) und 3-H$_k$ (4.058) für die komplexierte Pinzette **8b** zu erkennen sind, d. h. der Wirt **8b** liegt vollständig in komplexierter Form vor. Nun wurde untersucht, ob es bei tieferen Temperaturen wiederum zu einer Aufspaltung der Signale für die Brückenkopfprotonen kommt, was dann den

postulierten Shuttle-Prozess bestätigen würde. Tatsächlich sind bei einer Temperatur von -105°C sieben Signale zu erkennen. Das achte Signal ist nicht zu detektieren, da es vom Wassersignal, welches bei tiefen Temperaturen tieffeldverschoben wird, überlagert wird. Wie in Abb. 2.62 dargestellt, spaltet jedes der vier Signale für 5-H_k, 10-H_k, 8-H_k und 3-H_k der vollständig in komplexierter Form vorliegenden Pinzette **8b** in zwei Signale auf. Demnach erfahren jeweils die zwei Protonen der einzelnen Brückenköpfe eine unterschiedliche chemische Verschiebung und sind daher chemisch nicht mehr äquivalent, wie dies prognostiziert wurde.

Auch hier war von großem Interesse, welchen Energiebetrag die Aktivierung des Shuttle-Prozess benötigt. Eine Linienformanalyse, wie sie für den Dissoziations-Assoziations-Prozess verwendet wurde, war hier auf Grund der Breite und Überlagerung der Signale nicht möglich. Allerdings konnte unter Verwendung von Gleichung (18) die Gibbs-Aktivierungsenergie $\Delta G^{\neq}$ bei der Koaleszenztemperatur von -75°C berechnet werden.[142] Mit einer Aufspaltung des Signals von 5-H_c von $\delta\nu$ = 125 Hz ergibt sich nach Gleichung (18) für k ein Wert von 277 s^{-1}

$$k_{(\text{Koaleszenz})} = \pi \cdot \delta\nu / \sqrt{2} = 2.22 \cdot \delta\nu = 277 \qquad (18)$$

Daraus lässt sich die Gibbs-Aktivierungsenergie zu $\Delta G^{\neq}$ = 9.2 kcal/mol abschätzen.

Nachdem der Shuttle-Prozess für den Komplex der Diacetatpinzette **8b** mit dem symmetrisch mit dendritischen Resten substituierten Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ untersucht worden war, sollte dieser Prozess auch für unsymmetrisch substituierte Bipyridinium-Salze untersucht werden. Als Beispielsubstanz wurde hier das kleinste unsymmetrische Dendron $\mathbf{D1B^{2+}}$ im Komplex mit der Pinzette **8b** untersucht. Das hat den Vorteil, dass die Spektren noch relativ übersichtlich sind und die komplex-induzierten Verschiebungen für alle Substratprotonen gut zu detektieren sind. Weiterhin kann dann direkt der Einfluss des unsymmetrischen Substitutionsmusters, im Vergleich zu dem symmetrischen Substitutionsmuster von $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$, auf das dynamische Verhalten untersucht werden.

Dazu wurde eine 1:1-Mischung aus Pinzette **8b** und Substrat $\mathbf{D_1B^{2+}}$ temperaturabhängig NMR-spektroskopisch vermessen. In Abb. 2.63 sind die Ausschnitte für die Brückenkopfprotonen der Pinzette **8b** in einem Temperaturbereich von -45°C bis -105°C dargestellt. Bei -45°C ist die Dissoziation ausgefroren. Die Signale für H-5_k und H-8_k sind allerdings schärfer als die für die Protonen H-10_k bzw. H-3_k. Eine Abkühlung bis auf eine

Temperatur von -65°C bzw. -85°C zeigt, dass die Signale koaleszieren, also demnach bei tieferen Temperaturen aufgespalten werden.

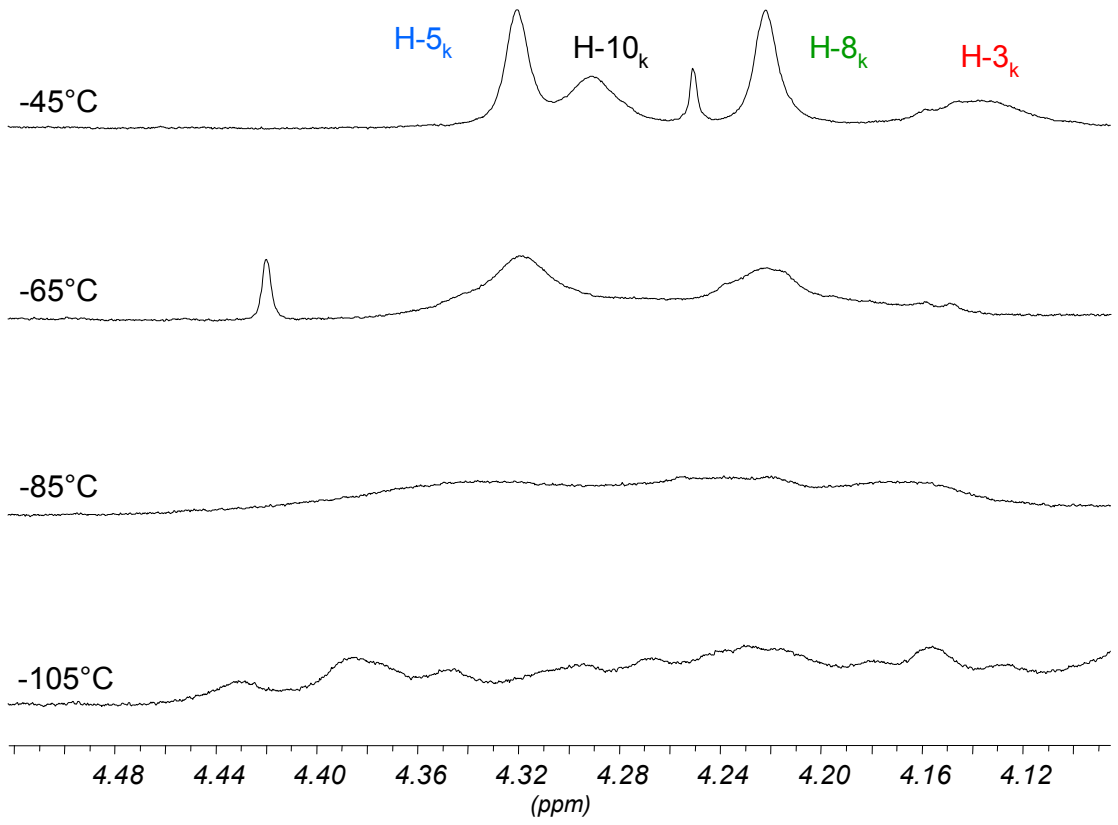


Abb. 2.63: ^{1}H-NMR Spektren einer 1.1:1-Mischung aus Bipyridinium-Salz $\mathbf{D_1B^{2+}}$ und der Pinzette **8b** in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 (1:2) bei verschiedenen Temperaturen, die den „Shuttle-Prozess“ veranschaulichen.

Bei -105°C ist eindeutig eine Aufspaltung zu erkennen, die auf das Ausfrieren des Shuttle-Prozesses zurückgeführt werden konnte. Die vier Mittelwert-Signale für die komplexierte Pinzette **8b** spalten hier allerdings nicht in acht Signale auf, wie dies für das symmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ der Fall war sondern in 16 Signale. Abb. 2.64 zeigt schematisch die zwei Möglichkeiten für den ausgefrorenen Shuttle-Prozess. Die acht verschiedenen Brückenkopfprotonen sind in beiden Positionen der Pinzette **8b** unterschiedlich. Es ergeben sich also acht Signale für den Komplex A, in dem der unsubstituierte Ring in der Kavität liegt, und acht für den Komplex B, in dem der substituierte Ring in der Kavität liegt.

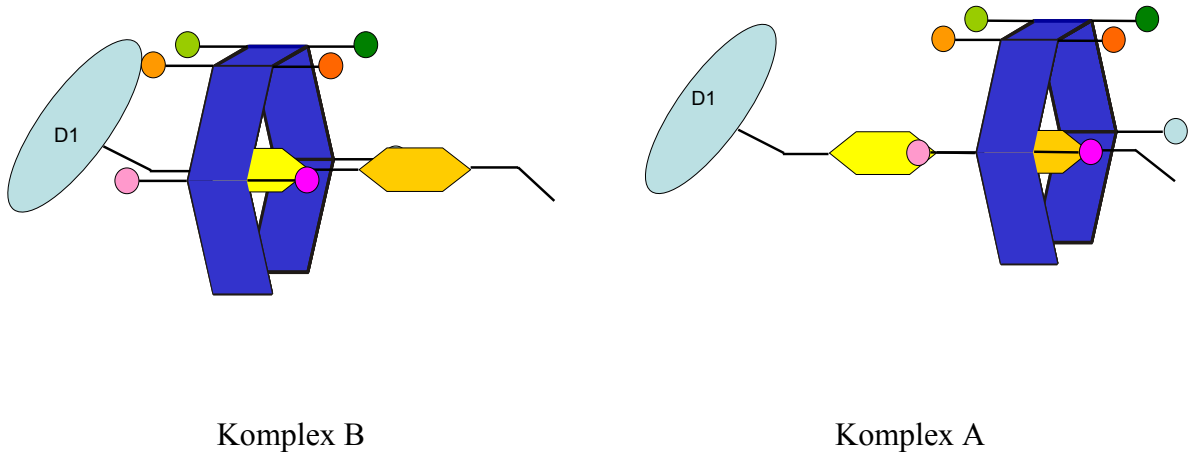


Abb. 2.64: Schematische Darstellung der zwei möglichen Zustände im ausgefrorenen Shuttle-Prozess.

Leider sind die Signale bei -105°C so breit und überlagern sich so stark, dass eine Zuordnung der 16 verschiedenen Signale nicht möglich war. Die Aktivierungs-Energie für den Shuttle-Prozess konnte auch hier nur abgeschätzt werden. Mit einem angenommenen Unterschied der Resonanzfrequenzen von $\delta\nu \approx 100$ Hz wurde nach Gleichung (18) ein Wert von $\Delta G^{\neq} \approx 8.8$ kcal/mol bei der Koaleszenztemperatur von -85°C ermittelt.

Abschließend sollte neben dem Einfluss der dendritischen Reste auf den Shuttle-Prozess noch überprüft werden, ob die zwei Acetoxygruppen der Pinzette einen Einfluss auf den Shuttle-Prozess haben. Dazu wurde der Komplex der unsubstituierten Pinzette **8a** und dem Bipyridinium-Salz der nullten Generation $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ untersucht. Eine 1.4:1-Mischung aus $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ und **8a** wurde in einer 2:1-Mischung aus Aceton und Dichlormethan bis auf -105°C abgekühlt. Die erhaltenen Spektren von -25 bis -105°C sind in der folgenden Abbildung dargestellt.

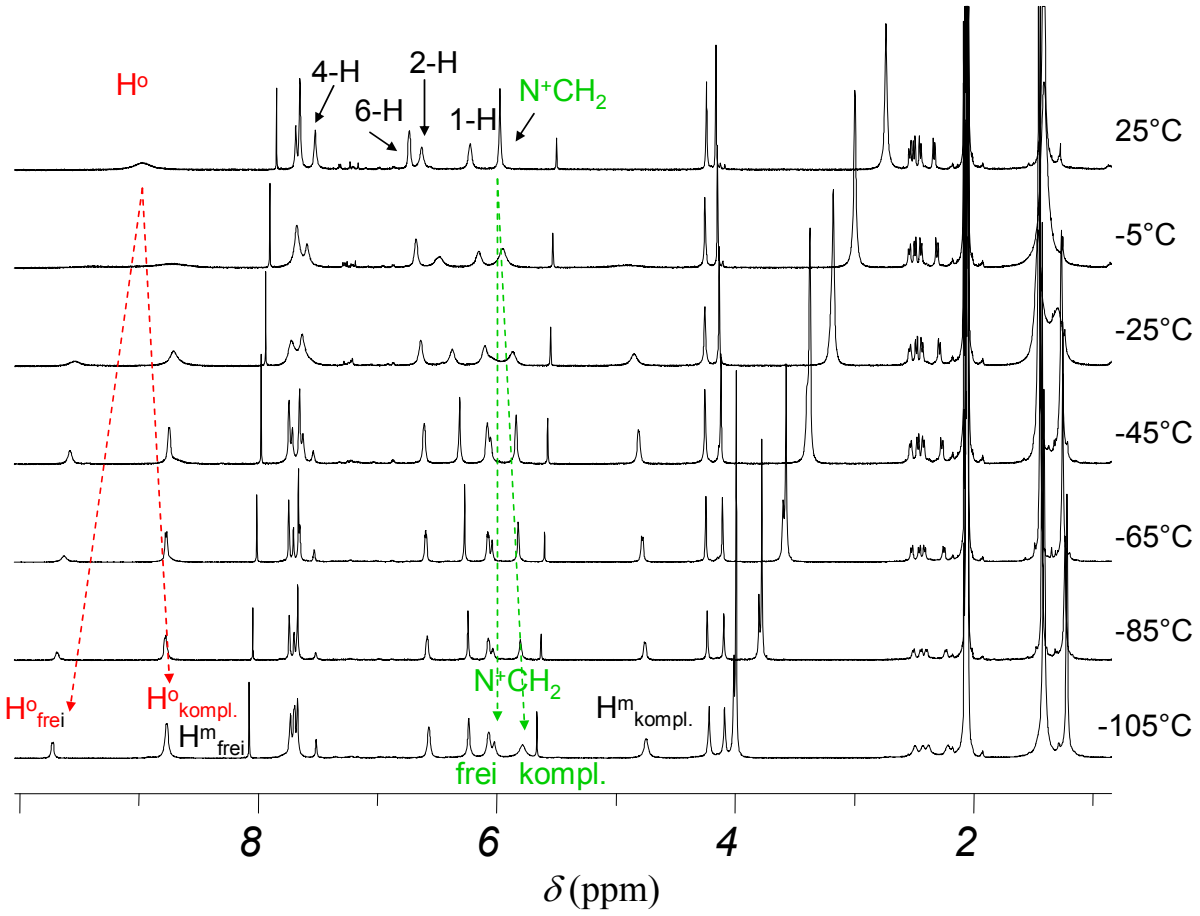


Abb. 2.65: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8a** ([**8a**] = 3.6 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$] = 4.9 mmol · L^{-1}) bei Temperaturen von 25°C bis -105°.

Bei -105°C müsste, wie im Fall des Komplexes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$@**8b**, ebenfalls eine weitere Aufspaltung der Signale H^o_{komp}, $H^m_{kompl.}$ und $N^+CH_{2\ kompl.}$ für den komplexierten Gast $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ zu erkennen sein, sofern die Aktivierungsenergie für diesen Prozess in der gleichen Größenordnung liegt. Die Signale sind zwar im Vergleich zum Spektrum bei -45°C leicht verbreitert, aber es ist keine Aufspaltung zu erkennen. Der Shuttle-Prozess ist demnach nicht ausgefroren. Also haben die Diacetoxy-Substituenten am Spacer der Pinzette **8b** einen erheblichen Einfluss auf den Shuttle-Prozess.

2.2.4.3 Bestimmung der Assoziationsenthalpie ΔH und -entropie ΔS aus der temperaturabhänigigen NMR-spektroskopischen Messung

Durch eine temperaturabhängige Messung ist es möglich neben der freien Gibbs-Enthalpie ΔG, die bereits mit Hilfe der Titrationsexperimente bei einer Temperatur ermittelt wurde, auch die Assoziationsenthalpie ΔH und -entropie ΔS der Komplexbildung zu bestimmen. Exemplarisch wurde diese Auswertung für den Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** durchgeführt. Dazu wurde die 2:1 Mischung aus Wirt **8b** und Gast **(D0)$_2$B^{2+}** in einer Mischung aus Aceton und Chloroform (2:1) abgekühlt und bei ausgewählten Temperaturen NMR-spektroskopisch vermessen. Abb. 2.66 zeigt die aufgenommenen Spektren und damit auch das Verhalten der Signale verschiedener Protonen bei der Abkühlung. Wie sich zuvor schon bei den Titrationsexperimenten gezeigt hatte, ist das Signal der H^m-Protonen des Gastes bei Raumtemperatur sehr breit, d.h. der Austauschprozess zwischen freiem und komplexierten Gast ist verlangsamt im Bezug auf die NMR-Zeitskala. Der Prozess der Dissoziation bzw. Assoziation erreicht hier bereits die Koaleszenztemperatur. Bei höheren Temperaturen, die in vorliegendem Lösungsmittelgemisch leider nicht aufgenommen werden konnten, würde sich ein scharfes Mittelwert-Signal für diese Protonen bilden. Das Signal für die H^o-Protonen ist bei Raumtemperatur noch scharf, da die Aufspaltung des Mittelwertsignals nur einen Wert von ca. 1 ppm ≈ 500 Hz hat. Aus diesem Grund kann temperaturabhängig hier lediglich das Signal der H^o-Protonen verfolgt und zur Auswertung der thermodynamischen Daten herangezogen werden. (Prinzipiell wäre die Verfolgung des Signal der N$^+$-CH$_2$-Gruppe natürlich auch möglich, aber durch die geringe komplex-induzierte Verschiebung würde es hier zu einem erheblichen Fehler kommen.)

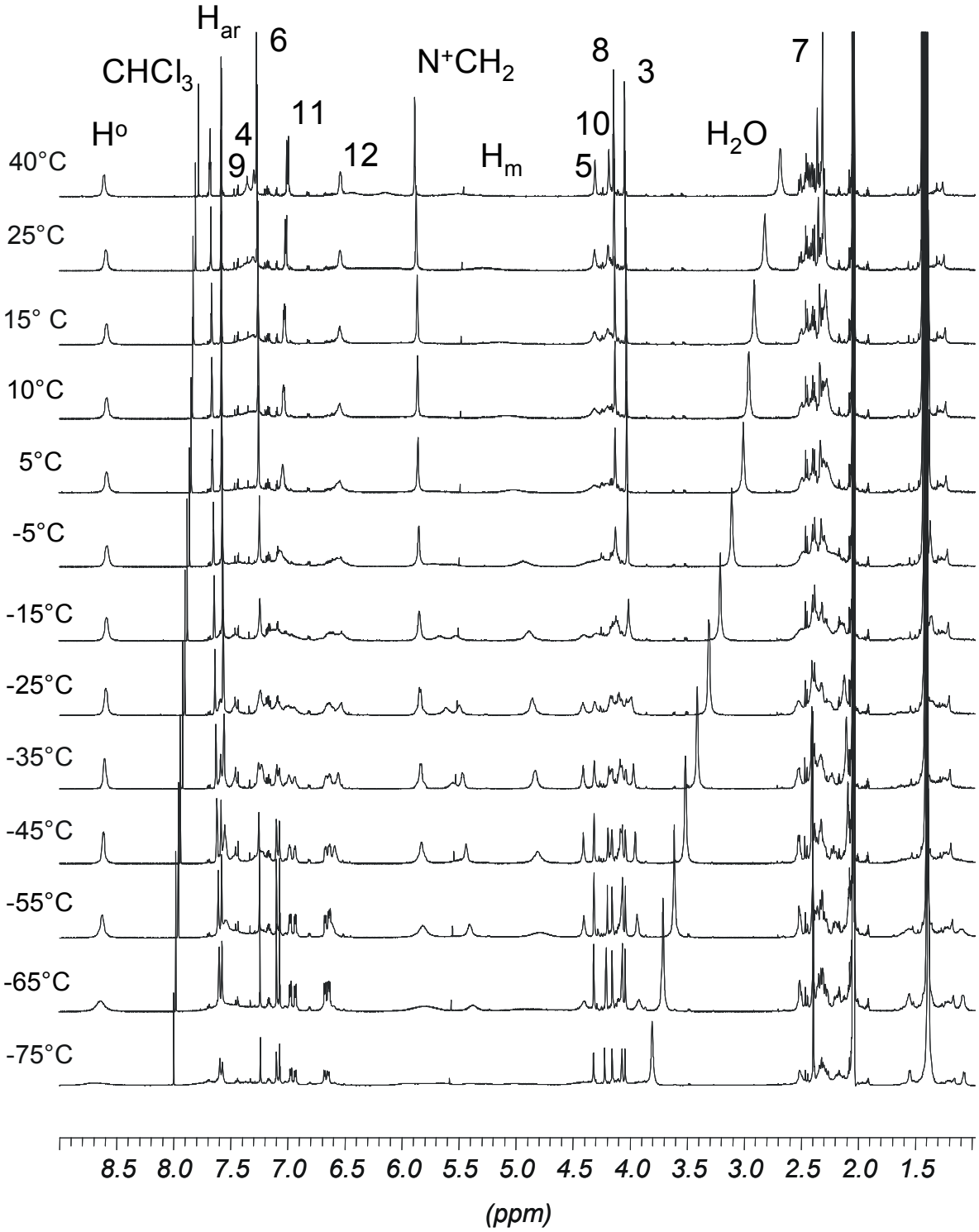


Abb. 2.66: ^{1}H-NMR Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) einer 2:1 Mischung der Pinzette **8b** (c_0 = 1.25 $\cdot 10^{-2}$ M) und dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** (c_0 = 5.09$\cdot 10^{-3}$ M) bei verschiedenen Temperaturen.

Zur Bestimmung von ΔG, ΔH und ΔS benötigt man neben den komplex-induzierten Verschiebungen δ_{obs} (Tab. 2.12-2.14) bei den ausgewählten Temperaturen auch die Verschiebungen des reinen Gastes **(D0)$_2$B^{2+}** δ_0 (Tab 2.12), da dadurch die $\Delta\delta$-Werte für die jeweilige Temperatur bestimmt werden können. Man erkennt, dass die Signale des reinen Gastes **(D0)$_2$B^{2+}** eine lineare Temperaturabhängigkeit aufweisen. (Proton H^o: y = -0.0018x + 9.9938 (R^2 = 0.99), Proton H^m: y = -0.0004x + 8.8183 (R^2 = 0.99), Proton N$^+$-C$\underline{H}_2$: y = 0.0004x + 5.9331 (R^2 = 0.97).

Das heißt, dass sich für jede beliebige Temperatur die chemische Verschiebung berechnen lässt.

Tabelle 2.12: Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR Verschiebungen des Bipyridinium-Salzes **(D0)$_2$B^{2+}** in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1).

T [K]	δ [ppm]		
	Proton H^o	Proton H^m	Proton N$^+$-C$\underline{H}_2$
203	9.622	8.740	6.012
213	9.604	8.737	6.019
223	9.585	8.733	6.025
233	9.565	8.729	6.030
243	9.546	8.726	6.035
253	9.527	8.722	6.040
263	9.508	8.718	6.044
273	9.489	8.714	6.048
283	9.471	8.710	6.051
293	9.454	8.706	6.055
303	9.437	8.702	6.057
313	9.420	8.698	6.060
323	9.404	8.694	6.062

Tabelle 2.13: Temperaturabhängigkeit der ^{1}H-NMR Verschiebungen von N^+-C$\underline{H}_2$, H^o and H^m von **(D0)$_2$B^{2+}** in einer (2:1) Mischung von **8b** (c_0 = 1.25 ·10^{-2} M) und **(D0)$_2$B^{2+}** (c_0 = 5.09·10^{-3} M) in Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1).

T [K]	**Proton** N^+-C$\underline{H}_2$		
	δ_0 [ppm]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ [ppm]
208	6.016	5.799	0.218
218	6.020	5.816	0.205
228	6.024	5.825	0.200
238	6.028	5.828	0.200
248	6.032	5.839	0.193
258	6.036	5.848	0.188
268	6.040	5.852	0.188
278	6.044	5.859	0.186
288	6.048	5.865	0.183
298	6.052	5.872	0.181
313	6.060	5.884	0.176

T [K]	**Proton H^o**		
	δ_0 [ppm]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ [ppm]
208	9.619	8.641	0.979
218	9.601	8.627	0.975
228	9.583	8.612	0.972
238	9.565	8.607	0.959
248	9.547	8.594	0.953
258	9.529	8.589	0.940
268	9.511	8.587	0.924
278	9.493	8.587	0.907
298	9.457	8.593	0.865
313	9.420	8.606	0.814

T [K]	Proton H^m		
	δ_0 [ppm]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ [ppm]
218	8.731	4.783	3.948
228	8.727	4.805	3.922
238	8.723	4.829	3.894
248	8.719	4.854	3.865
258	8.715	4.886	3.829
268	8.711	4.930	3.781

Betrachtet man nun die $\Delta\delta_{obs}$-Werte der Gast-Protonen im Komplex so erkennt man eine Abnahme dieses Wertes mit steigender Temperatur, was auch zu erwarten ist, da sich bei tieferen Temperaturen mehr Komplex ausbildet und somit die Konzentration [RS] mit abnehmender Temperatur ansteigt. Berechnet werden die Konzentrationen des Komplexes [RS] unter Verwendung der Werte von $\Delta\delta_{obs}$ und $\Delta\delta_{max}$. Die $\Delta\delta_{max}$-Werte werden dabei als temperaturunabhängig angenommen, analog zu den Ergebnissen der Komplexbildung von 1,4-Dicyanbenzol mit der Naphthalin-Pinzette **8a**, die mit Hilfe von ^{1}H-NMR-Titration bei unterschiedlichen Temperaturen gewonnen wurden. [65]

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_1}{\Delta\delta_{1,\max}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_2}{\Delta\delta_{2,\max}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_n}{\Delta\delta_{n,\max}} \qquad (6)$$

Mit diesen Konzentrationen des Komplexes [RS] und den Konzentrationen $[S]_0$ (= $5.09 \cdot 10^{-3}$ M) und $[R]_0$ (=$1.25 \cdot 10^{-2}$ M) können die Assoziationskonstanten berechnet werden.

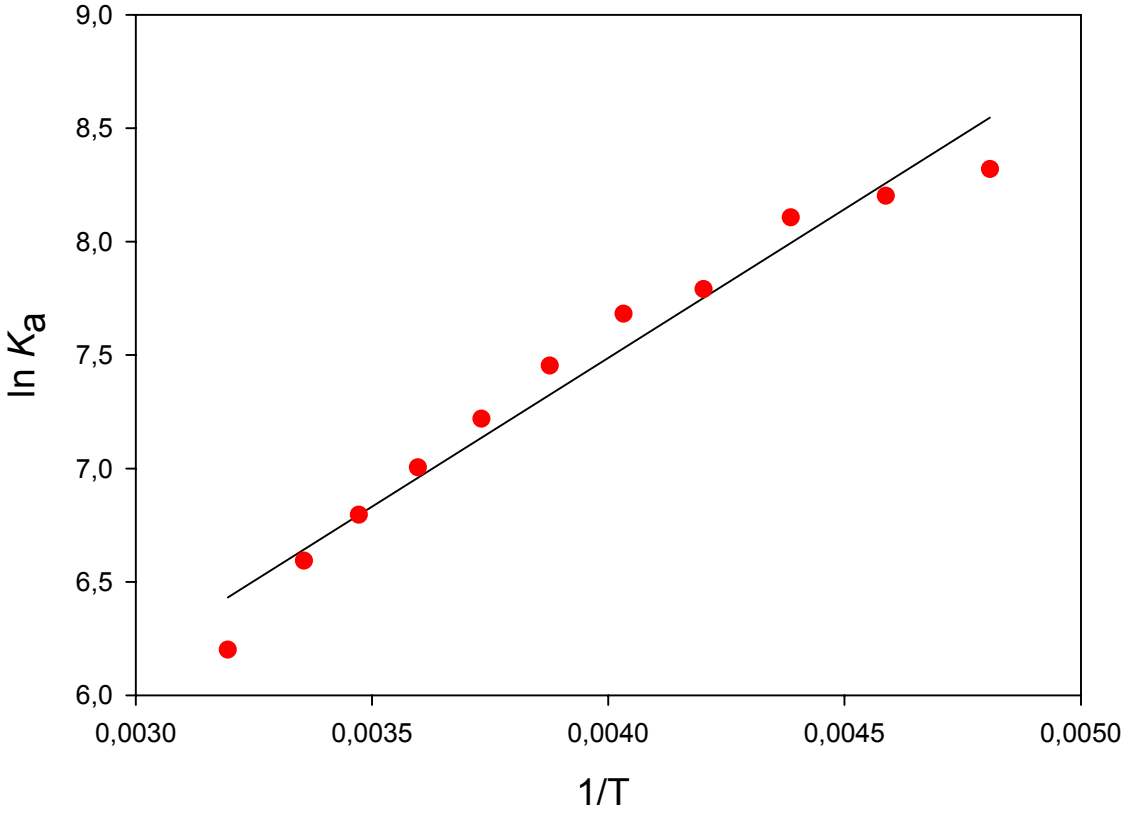
$$K_a = \frac{[RS]}{[R]\cdot[S]} = \frac{[RS]}{\left([R]_0 - [RS]\right)\cdot\left([S]_0 - [RS]\right)} \qquad (19)$$

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante wurden hier die Daten der H^o-Protonen verwendet, da H^m nur für einen kleinen Temperaturbereich verfolgt werden konnte und N^+-CH_2 eine eher kleine komplex-induzierte Verschiebung aufweist.

Tabelle 2.14: Aus der Temperaturabhängigkeit der Konzentration des Komplexes [RS] berechnete Werte für die Gibbs-Enthalpie der Assoziation ΔG und die Assoziationskonstanten K_a.

Proton H^o			
T [° C]	[RS](mol/L)	K_a (M^{-1})	ΔG (kcal/mol)
- 65	0.00493	4103	-3.438
- 55	0.00491	3647	-3.553
- 45	0.00489	3315	-3.672
- 35	0.00483	2417	-3.684
- 25	0.00480	2168	-3.785
- 15	0.00473	1726	-3.821
- 5	0.00465	1365	-3.844
5	0.00456	1102	-3.869
15	0.00447	894	-3.889
25	0.00435	730	-3.904
40	0.00410	493	-3.856

Für Temperaturen von -65°C bis 40°C werden die Werte von 1/T gegen die Werte von ln K_a zur Bestimmung von ΔS und ΔH ($-RT \ln K_a = \Delta H - T\Delta S$) für das Signal des Gastprotons H^o, welches ein Mittelwertsignal für den schnellen Austausch zwischen freiem und komplexierten Gast darstellt, aufgetragen. Der $\Delta\delta_{max}$ Wert (= 1.01 ppm) der zur Berechnung der Assoziationskonstanten K_a benutzt wird, wird dabei als temperaturunabhängig angenommen.



ΔH = -2.61 kcal/mol, ΔS = 4.45 cal/mol·K

Abb. 2.67: Auftragung von ln K_a gegen 1/T zur Ermittlung der Enthalpie ΔH und der Entropie ΔS für den Dissoziations-Assoziations-Prozess.

Für ΔH ergibt sich ein Wert von -2.61 kcal/mol und für ΔS ein Wert von 4.45 cal/mol·K.

2.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemischen Untersuchungen in dieser Kooperation wurden freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von V. Balzani aus Bologna durchgeführt.

Die untersuchten dendritischen Verbindungen besitzen alle die sehr gut untersuchte elektroaktive Bipyridinium-Einheit $\mathbf{B^{2+}}$. Diese Einheit ist bekannt dafür, dass sie zwei sukzessive, reversible Ein-Elektronen-Reduktionsprozesse eingehen kann.[130, 143] Die Potentiale, die der Bildung des Radikalkations ($B^{2+} \rightarrow B^{+}$) und der anschließenden Bildung der neutralen Spezies ($B^{+} \rightarrow B$) entsprechen, sind dabei leicht zugänglich. (Die einfach reduzierte Verbindung B^{+} zeigt eine charakteristisch starke Absorptionsbande im sichtbaren Bereich.) Die 4,4'-Bipyridinium- Einheit kann aufgrund ihrer Elektronen-Akzeptor-Eigenschaften mit Elektronen-Donor-Verbindungen wechselwirken und Addukte mit einer Vielzahl von Strukturen wie Pseudorotaxanen, Rotaxanen und Catenanen bilden.[76]

Übereinstimmend mit diesen Komplexen konnten sowohl für die unsymmetrisch $\mathbf{D1B^{2+}}$, $\mathbf{D2B^{2+}}$ und $\mathbf{D3B^{2+}}$ als auch für die symmetrisch mit dendritischen Resten substituierten Bipyridinium-Salze $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$, $\mathbf{(D2)_2B^{2+}}$ und $\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$ [143] zwei reversible Ein-Elektronen-Transfer-Prozesse beobachtet werden. Die Werte für die Halbwellen-Potentiale (E ½), die für die sechs verschiedenen, hier untersuchten Bipyridinium-Salze erhalten wurden sind in Tabelle 2.15 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.15: Halbwellenpotentiale (V vs. SCE) in Dichlormethan /Acetonitril (9:1), $[NBu_4]PF_6$ 0.1 M

Bipyridinium-Salz	$\mathbf{B^{2+} \rightarrow B^{+}}$	$\mathbf{B^{+} \rightarrow B}$
$\mathbf{D1B^{2+}}$	-0.29	-0.77
$\mathbf{D2B^{2+}}$	-0.27	-0.73
$\mathbf{D3B^{2+}}$	-0.27	-0.73
$\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ a)	-0.25	-0.73
$\mathbf{(D2)_2B^{2+}}$	-0.24	-0.72
$\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$	-0.24	-0.72

a) Dichlormethan/Acetonitril (3:1)

Die cyclovoltammetrischen Kurven wurden unter den gleichen experimentellen Bedingungen aufgenommen. In Abbildung 2.68 sind beispielhaft die Kurven für $\mathbf{D1B^{2+}}$ und $\mathbf{(D3)_2B^{2+}}$

dargestellt. Die höhere Intensität für das unsymmetrische Bipyridinium-Salz der ersten Generation **D1B**$^{2+}$ konnte auf den höheren Diffusionskoeffizient zurückgeführt werden, was aufgrund der geringeren molekularen Masse auch erwartet wurde. Der Vergleich der Halbwellenpotentiale der verschiedenen dendritisch substituierten Bipyridinium-Salze zeigt, dass die Reduktionspotentiale der unsymmetrisch substituierten Substanzen im Vergleich zu den symmetrisch substituierten um 30-40 mV in den negativen Bereich verschoben werden. Weiterhin ergibt sich innerhalb jeder Familie, dass die Dendrimere der ersten Generation eine leicht negative Verschiebung im Vergleich zu den höheren Generationen zeigen.

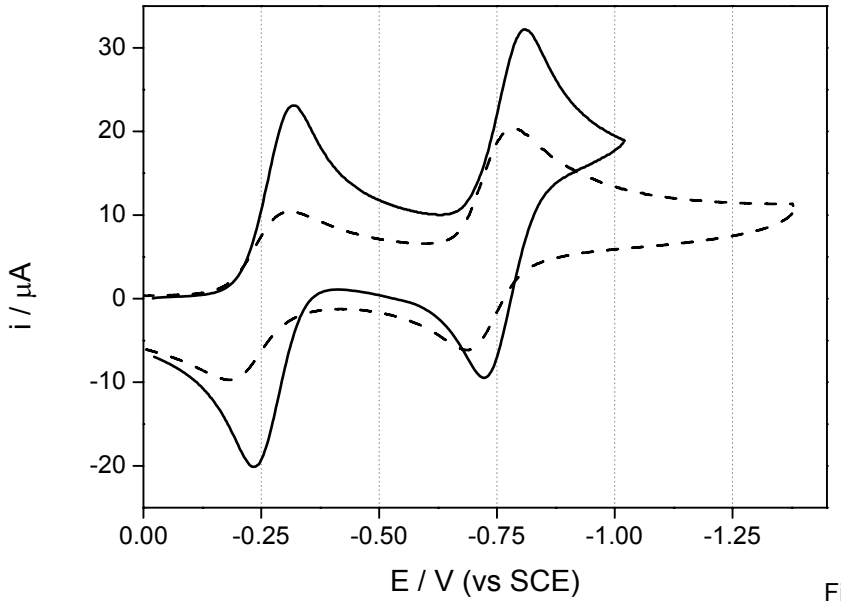


Figure 4

Abb. 2.68: Cyclovoltammetrische Kurven für **D1B**$^{2+}$ (durchgezogene Linie) und **(D3)$_2$B**$^{2+}$ (gestrichelte Linie); 1.1 mM Lösung in Acetonitril/Dichlormethan (1:9), $[NBu_4]PF_6$ (0.1 M); Scan-Rate ν = 0.2 V/s.

Die Halbwellen-Potentiale, die in Tabelle 2.15 aufgelistet sind, zeigen, dass der 4,4'-Bipyridinium-Kern leicht zugänglich ist für die Elektrodenoberfläche, und nur leicht durch die dendritischen Reste beeinflusst wird. Die Rate des Elektronentransfers zur Elektrodenoberfläche ist hoch für alle Dendrimere. Für den Fall von **(D3)$_2$B**$^{2+}$ zeigen die zwei Reduktionsprozesse beispielsweise Nernst'sches Verhalten bei Scan-Raten bis zu 5 V/s. Demnach ergibt sich durch die Anwesenheit der Dendrimere keine signifikante Inhibierung des Dendrimer-Kerns durch die Ausrichtung der dendritischen Reste.

Elektrochemische Experimente bestätigen ebenfalls, dass die Komplexbildung durch eine Wechselwirkung der Pinzette **8b** mit dem Bipyridinium-Kern zustande kommt. Das CV-Muster für die Reduktion der dendritischen Gäste wird durch die Pinzette beeinflusst. Dabei wird für die erste Ein-Elektronenübertragung sowohl der anodische Peak als auch der kathodische Peak zu negativen Werten verschoben. Der zweite Reduktionsprozess zeigt keinerlei Einfluss der Pinzette **8b**, er bleibt nahezu unverändert im Vergleich zu den Messungen ohne Pinzette **8b**. In der folgenden Abbildung ist die Änderung des CV-Musters für $\mathbf{(D2)_2B^{2+}}$ beispielhaft dargestellt.

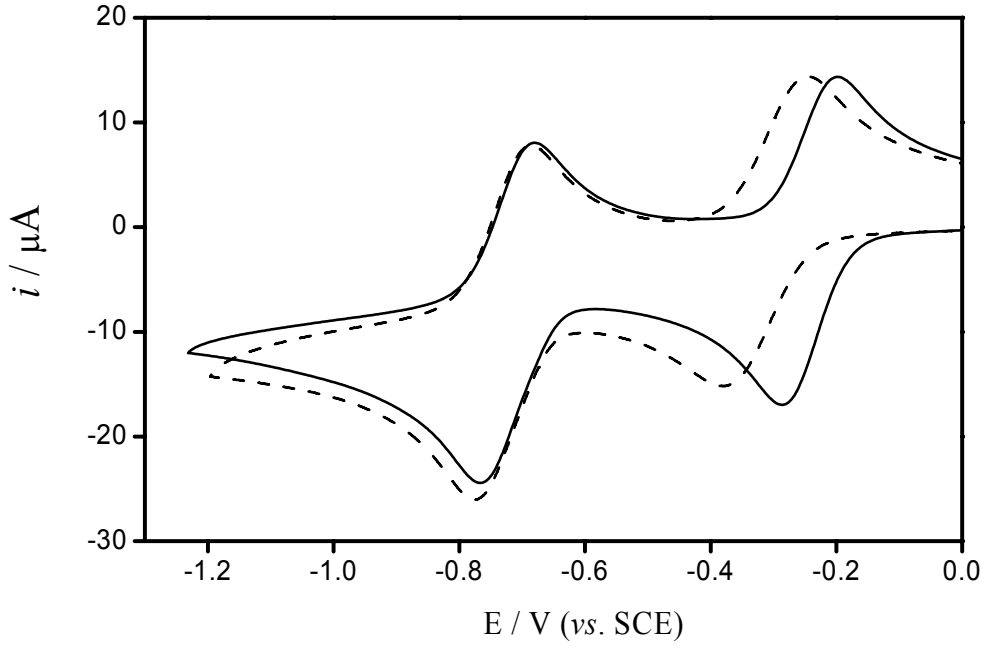


Abb. 2.69: Cyclovoltammetrische Kurven einer $1.0 \cdot 10^{-3}$ M Dichlormethan/Acetonitril 9:1 Lösung des $\mathbf{(D2)_2B^{2+}}$ ohne (durchgezogene Linie) und mit (gestrichelte Linie) Pinzette **8b** ($3.2 \cdot 10^{-3}$ M). Unter solchen Bedingungen sind ca. 98% des Substrates assoziiert; dies wird anhand der Assoziationskonstanten ermittelt. Scan-Rate: 0.2 V s^{-1}, $[NBu_4]PF_6$ 0.1 M.

In Abbildung 2.70 sind zusammenfassend alle ermittelten Halbwellenpotentiale der untersuchten Komplexe dargestellt.

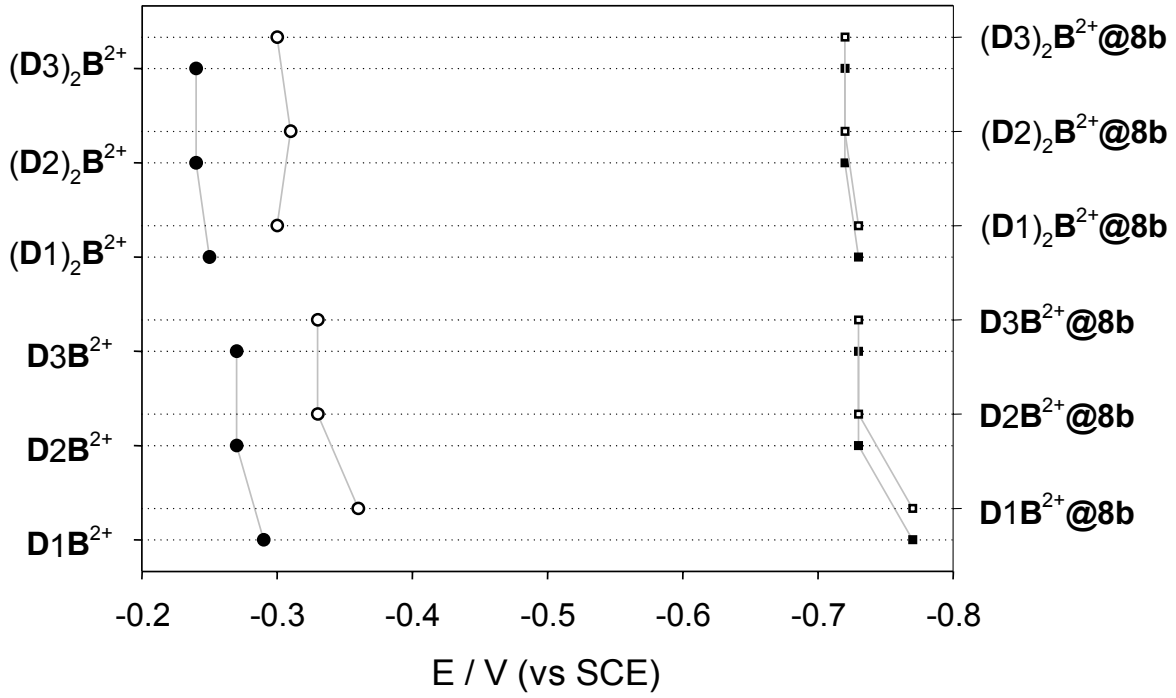


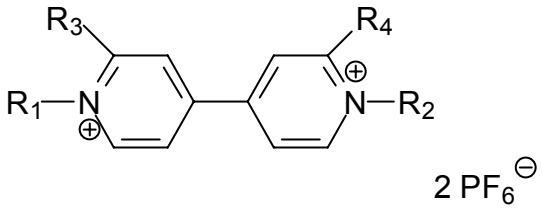
Abb. 2.70: Halb-Wellen-Potentiale für den Reduktionsprozess der symmetrischen und unsymmetrischen Dendrimere und für ihr Komplexe mit der Pinzette **8b**. Für die erste Reduktion ergibt sich eine Verschiebung der Potentiale und für die zweite Reduktion ergibt sich keinerlei Unterschied!

2.2.6 Diskussion

a) Komplexstabilität

Die spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen einer Auswahl von Bipyridinium-Salzen mit variierendem Substitutionsmuster und ihrer Komplexe mit der Pinzette **8b** lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

NMR- und fluoreszenzspektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass die Diacetoxy-Pinzette **8b** und die „nackte“ Pinzette **8a** stabile Komplexe mit verschiedenen Bipyridinium-Salzen bilden. Dabei wird der 4,4’-Bipyridinium-Kern in der Pinzettenkavität eingeschlossen. Dies konnte zum einen durch die Hochfeldverschiebungen der Gast-Signale H^o, H^m und N^+CH_2 und zum anderen durch die Löschung der Fluoreszenz der Pinzette im Komplex eindeutig nachgewiesen werden. In Abbildung 2.71 sind drei der untersuchten Substrate nochmals dargestellt.



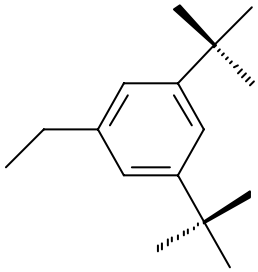
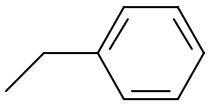
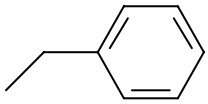
$(D0)_2B_2^+$ $R^1 = R^2 =$  $R^3 = R^4 = H$	
$(D0`)_2MeB^{2+}$ $R^1 = R^2 =$  $R^3 = CH_3$ $R^4 = H$	
$(D0`)_2Me_2B^{2+}$ $R^1 = R^2 =$  $R^3 = R^4 = CH_3$	

Abb. 2.71: Die in dieser Arbeit untersuchte Bipyridinium-Salze **$(D0)_2B_2^+$**, **$(D0`)_2MeB^{2+}$**, **$(D0`)_2Me_2B^{2+}$**

Die Assoziationskonstanten K_a, die mittels ^{1}H-NMR und spektrofluorimetrischer Titration ermittelt wurden und die daraus resultierenden ΔG-Werte sind in Tabelle 2.16 vergleichend dargestellt.

Tabelle 2.16: Die mittels ^{1}H-NMR-Titrationen ermittelten Assoziationskonstanten K_a und die sich daraus ergebenden Gibbs-Enthalpie-Werte ΔG für die Komplexbildung der Pinzette **8b** mit den verschiedenen Bipyridinium-Salzen. In Klammern sind die mit Hilfe von fluoreszenzspektroskopischen Titrationen ermittelten Werte in CD_2Cl_2 angegeben.

Substrat	Lösungsmittel	$K_a \cdot 10^3$ [M^{-1}]	ΔG [kcal/mol]
(D0)$_2$B^{2+}	CD_2Cl_2	8.4 ± 1.1	- 5.4
	Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	0.73 ± 0.07	- 3.9
	Acetonitril-d_3/ CD_2Cl_2 (4:1)	0.50 ± 0.05	- 3.7
(D0')$_2$MeB^{2+}	Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	2.4 ± 0.24	-4.6
(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}	Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	0.14 ± 0.01	-2.9
D1B^{2+}	CD_2Cl_2	29 ± 3.2 (34)	-6.1 (-6.2)
	Aceton-d_6/ CD_2Cl_2 (2:1)	1.5 ± 0.3	-4.3
D2B^{2+}	CD_2Cl_2	16 ± 4 (22)	-5.7 (-5.9)
D3B^{2+}	CD_2Cl_2	(16)	(-5.7)
(D1)$_2$B^{2+}	CD_2Cl_2 /Acetonitril-d_3 (9:1)	(27)	(-6.0)
	Aceton-d_6/ CD_2Cl_2 (2:1)	1.6 ± 0.2	-4.4
(D2)$_2$B^{2+}	CD_2Cl_2	(18)	-5.8
(D3)$_2$B^{2+}	CD_2Cl_2	(9)	-5.4

Vergleicht man die in Dichlormethan ermittelten Assoziationskonstanten mit denen, die in Mischungen ermittelt wurden, in denen Aceton bzw. Acetonitril im Überschuss vorliegt, so erkennt man den deutlichen Lösungsmitteleinfluss auf die Komplexstabilität. In Anwesenheit des polaren Acetons bzw. Acetonitrils sinkt die Komplexstabilität um mehr als eine Größenordnung; dies ist auf den kompetitiven Charakter dieser Lösungsmittel bei der Stabilisierung des Bipyridiniumkations durch Solvatation gegenüber der Komplexierung der verschiedenen Bipyridinium-Salze durch die Pinzette **8b** zurückzuführen.

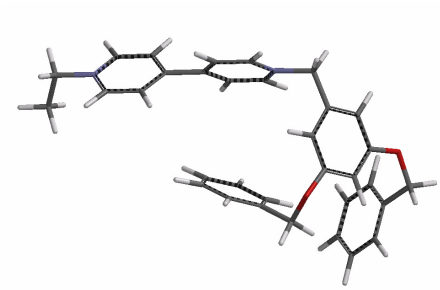
Neben dem Einfluss des Lösungsmittels wurde in dieser Arbeit der Einfluss der Substituenten auf die Komplexstabilität intensiv untersucht. Dabei wurden im ersten Fall Substituenten direkt am Bipyridinium-Kern, der sich in der Kavität der Pinzette **8b** befindet, angeknüpft. Im

zweiten Fall wurden dendritische Reste an die N^+-CH_2-Gruppe angebunden, die sich bei der Komplexbildung außerhalb der Kavität befinden.

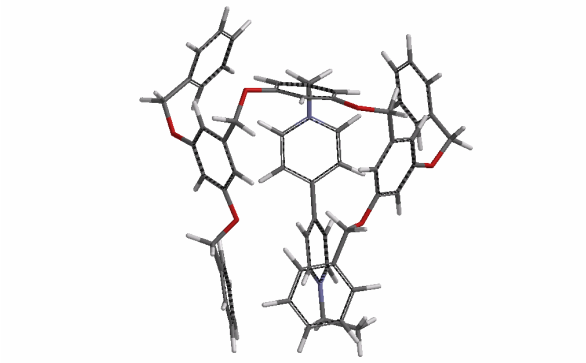
Die Einführung einer Methylgruppe in *ortho*-Stellung zum Stickstoff an einem Pyridinium-Ring führte im Vergleich zum unsubstituierten Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** zu einer Erhöhung der Komplexstabilität um den Faktor drei von K_a = 730 M^{-1} auf K_a = 2400 M^{-1}. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick überraschend, da die Pinzette nur noch eingeschränkt shuttelt und der unsubstituierte Ring deutlich von der Pinzette **8b** bevorzugt komplexiert wird. Erwartet wird hier, dass durch den sterischen Effekt des Methylsubstituenten am Pyridinium-Ring in **(D0')$_2$MeB^{2+}** die Komplexstabilität verringert wird. Offenbar wirkt sich die Größe der *N*-Benzyl-Substituenten ebenfalls auf die Komplexstabilität aus, so dass im Fall von **(D0')$_2$MeB^{2+}** der erwartete Effekt der Methylgruppe durch den Effekt der sterisch kleineren *N*-Benzylgruppe im Vergleich zur 3,4-Di-*tert*-butylgruppe in **(D0)$_2$B^{2+}** sogar überkompensiert wird und der Komplex **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** stabiler ist als **(D0)$_2$B^{2+}@8b.**

Die Einführung der zweiten Methylgruppe führt erwartungsgemäß zu einer deutlichen Abnahme der Komplexstabilität, da die Pinzette **8b** in jedem Fall einen Pyridinium-Ring mit einer sterisch anspruchsvollen Methylgruppe in ihre Kavität einbinden muss. Darauf wird in der Strukturdiskussion noch genauer eingegangen.

Die dendritischen Reste, die nicht direkt am Bipyridinium-Kern eingeführt wurden, sondern an die N^+-CH_2-Gruppe angekoppelt sind, haben auch einen erheblichen Einfluss auf die Stabilität. Mit zunehmender Größe der dendritischen Reste ergibt sich in Dichlormethan für die unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze **D1B^{2+}**, **D2B^{2+}** und **D3B^{2+}** eine Abnahme der Stabilität. Dieser Effekt wird - in stärkerer Ausprägung - auch für die symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze in Dichlormethan beobachtet. Zurückzuführen ist die Abnahme der Stabilität auf einen intramolekularen Rückfaltungsprozess der dendritischen Reste in Richtung des Bipyridinium-Kerns, um diesen durch intramolekulare Solvatation zu stabilisieren. Dies konnte durch Kraftfeld-Rechnungen (MMFF94, Konformerensuche) bestätigt werden. In der Gasphase falten die dendritischen Reste von **D1B^{2+}**, **D2B^{2+}** und **D3B^{2+}** zurück, um den dikationischen Bipyridinium-Kern zu stabilisieren. Die berechneten Strukturen für **D1B^{2+}** und **D2B^{2+}** sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



D1B^{2+}



D2B^{2+}

Abb. 2.72: Mit Kraftfeldmethoden (MMFF94, „Konformerensuche“) berechnete Strukturen der Substrate **D1B**$^{2+}$ und **D2B**$^{2+}$.

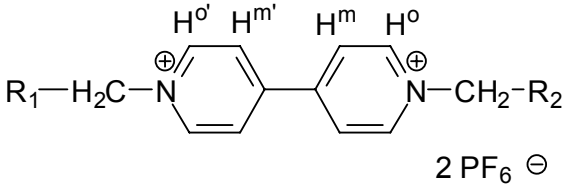
Es ist sehr gut zu erkennen, dass der größere dendritische Rest der zweiten Generation durch die Rückfaltung auf den Bipyridinium-Kern nicht nur den ersten sondern auch Teile des zweiten Ringes abschirmt. Dadurch ist die geringere Komplexstabilität mit wachsender Generation für die unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze zu erklären. Vergleicht man die ermittelten Assoziationskonstanten in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster innerhalb einer Generation, so kann die höhere Stabilität der unsymmetrisch mit dendritischen Resten substituierten Bipyridinium-Salze ebenfalls auf die intramolekulare Rückfaltung der Dendrons zurückgeführt werden, da diese nun von beiden Enden des Bipyridinium-Kerns erfolgt. Um eine Komplexbildung mit der Pinzette **8b** in Dichlormethan zu erreichen, müssen hier dann nicht nur einer sondern beide Reste entfaltet werden, damit die Pinzette **8b** den Bipyridinium-Kern umschließen kann.

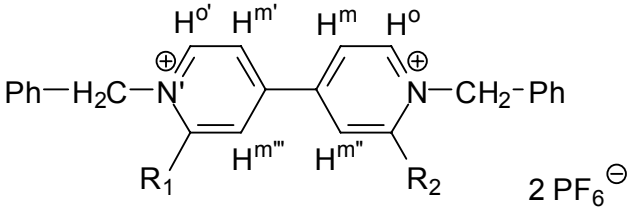
In einer 2:1-Mischung aus Aceton und Dichlormethan ergibt sich ein anderes Bild, wenn man die ermittelten Assoziationskonstanten für den Komplex **D1B**$^{2+}$**@8b** und **(D1)**$_2$**B**$^{2+}$**@8b** vergleicht. Die beiden Komplexe zeigen mit K_a = 1500 M^{-1} und K_a = 1600 M^{-1} im Rahmen der Fehlergrenzen eine identische Stabilität. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass der intramolekulare Rückfaltungsprozess, der in Dichlormethan zu beobachten ist, sich hier nicht signifikant auf die Stabilität auswirkt, da der dikationische Bipyridinium-Kern in dem polareren Lösungsmittel Aceton nicht notwendigerweise durch die dendritischen Reste abgeschirmt werden muss.

b) Komplexstruktur:

Mit Hilfe der NMR-spektroskopischen Titrationen konnten neben den Assoziationskonstanten K_a auch die maximal komplex-induzierten Verschiebungen der Signale der Substratprotonen $\Delta\delta_{max}$ ermittelt werden, die direkt aus dem Experiment Rückschlüsse auf die gebildete Komplexstruktur zulassen. In Tabelle 2.17 sind diese Werte vergleichend für alle untersuchten Bipyridinium-Salze zusammenfassend dargestellt.

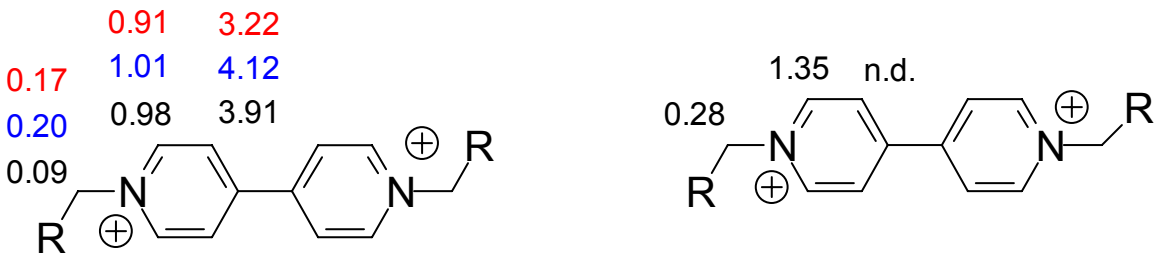
Tabelle 2.17: Komplex-induzierte ^{1}H-NMR Verschiebungen der Protonen in [ppm] der Bipyridinium- Gäste bei 25 °C.

Komplex						
	H^o	$H^{o'}$	H^m	$H^{m'}$	N^+-$C\underline{H}_2$	N^+-$C\underline{H}_2CH_3$
D1B^{2+}@8b (R_1 = CH_3, R_2 = D1)	0.79[a] 1.47[d] 0.4[b]	2.93[a] 1.60[d] 0.35[b]	2.41[a] 2.99[d] 0.8[b]	3.19[a] 3.59[d] 0.8[b]	0.19[a] 0.29[d] 0.06[b]	1.23[a] 0.51[d] 0.09[b]
D2B^{2+}@8b (R_1 = CH_3, R_2 = D2)	0.61[a] 0.4[b]	-[c] 0.52[b]	-[c] 1.0[b]	-[c] 1.0[b]	0.13[a] 0.09[b]	0.72[a] 0.08[b]
(D1)$_2$B^{2+}@8b (R_1 = R_2 = D1)	1.35[d]		-[c]		0.28[d]	
(D0)$_2$B^{2+}@8b (R_1 = R_2 = D0)	0.91[a] 1.01[f] 0.98[e]		3.22[a] 4.12[f] 3.91[e]		0.17[a] 0.20[f] 0.09[e]	

Komplex[f]									
	H^o	$H^{o'}$	H^m	$H^{m'}$	$H^{m'''}$	$H^{m''}$	N^+-$C\underline{H}_2$	N'^+-$C\underline{H}_2$	$C\underline{H}_3$
(D0')$_2$MeB^{2+}@8b (R_1 = H, R_2 = CH_3)	0.33	1.96	1.86	3.82		1.75	0.12	0.44	0.02
(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b (R_1 = R_2 = CH_3)	1.13		1.38		1.43		0.57		0.33

[a] $\Delta\delta_{max}$ in CD_2Cl_2;
[b] $\Delta\delta_{obs}$ in Aceton-d_6 mit [**8b**] = 7.1· 10^{-4} M und [**D1B^{2+}**] = 7.4 ·10^{-4} M oder [**D2B^{2+}**] = 7.6 ·10^{-4} M;
[c] nicht detektierbar wegen Signalverbreiterung;
[d] $\Delta\delta_{max}$ in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 1:2.
[e] $\Delta\delta_{max}$ in Acetonitri-d_3 / CD_2Cl_2 4:1;
[f] $\Delta\delta_{max}$ in $CDCl_3$/Aceton-d_6 1:2

Die symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze **(D0)$_2$B^{2+}** und **(D1)$_2$B^{2+}** zeigen, dass jeweils beide Pyridinium-Ringe im Komplex mit der Pinzette **8b** in etwa die gleichen maximal komplex-induzierten Verschiebungen erfahren.



(D0)$_2$B^{2+} R = D0
Rot: Dichlormethan
Blau: Aceton/Chloroform (2:1)
Schwarz: Acetonitril/Dichlormethan (4:1)

(D1)$_2$B^{2+} R = D1
Schwarz: Aceton/Dichlormethan (2:1)

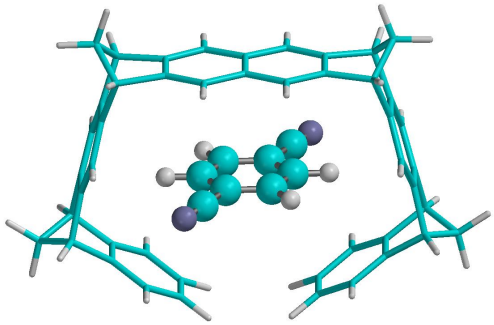
Abb. 2.73: Vergleich der $\Delta\delta_{max}$-Werte für die Komplexbildung der Pinzette **8b** mit den dendritischen Substraten der nullten **(D0)$_2$B^{2+}** und ersten Generation **(D1)$_2$B^{2+}**.

Dabei werden die Signale der H^o-Protonen im Vergleich zu denen der H^m-Protonen deutlich weniger verschoben. Die durchweg größeren Verschiebungen der Signale der H^m-Protonen weisen darauf hin, dass diese Protonen stärker durch magnetische Anisotropie der Pinzetten-Areneinheiten beeinflusst werden als die Protonen H^o in der *ortho*-Position. Die Signale der N$^+$-CH$_2$-Gruppe werden deutlich weniger beeinflusst; dies zeigen die kleineren $\Delta\delta_{max}$-Werte. Diese Ergebnisse sprechen dafür, dass die auch im Komplex **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in Lösung die Pyridinium-Ringe des Bipyridiniumsystems von **(D0)$_2$B^{2+}** in der Pinzettenkavität so positioniert sind, dass die Protonen H^m auf die Pinzettenseitenwände gerichtet sind, ähnlich wie es in der Kristallstrukturanalyse von **(D0)$_2$B^{2+}@8b** gefunden wird**.** Die Richtigkeit dieser Zuordnung belegen die im Festzustand beobachteten und mit quantenchemischen *ab initio* Methoden berechneten ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Gastprotonen im Komplex von 1,4-Dicyanbenzol (DCNB) mit der Pinzette **8a**.

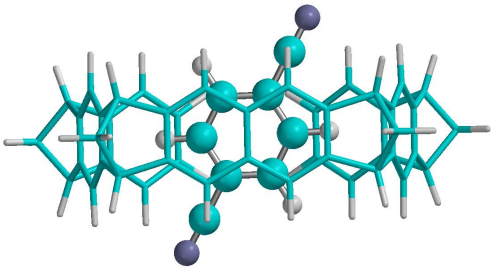
Im Festkörper-^{1}H-NMR-Spektrum von **DCNB@8b** wurden die $\Delta\delta_{max}$-Werte für die nach innen auf die Pinzettenseitenwände gerichteten DCNB-Protonen zu 5.0 ppm und für die nach außen gerichteten Protonen zu 2.0 ppm ermittelt. Im Lösungs-^{1}H-NMR-Spektrum von **DCNB@8b** in $CDCl_3$ tauschen die DCNB-Protonen rasch ihre Positionen, so dass man nur einen Mittelwert von $\Delta\delta_{max}$ = 4.3 ppm beobachtet. Im Fall des in dieser Arbeit untersuchten Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** kommt es durch den Shuttleprozess jeweils zur Mittelung der ^{1}H-

NMR-Signale, die den Protonen H^o und H^m zugeordnet wurden, so dass die beobachteten chemischen Verschiebungen für H^o und H^m nur den Mittelwerten der Protonensignale von komplexiertem und freiem Pyridinium-Ring entsprechen.

a)

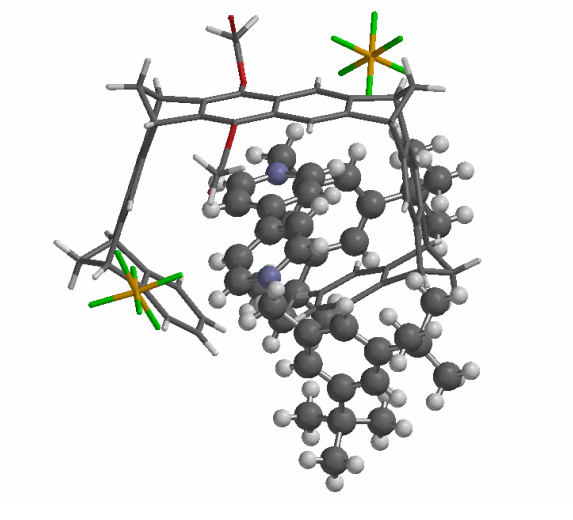


DCNB@8a Seitenansicht

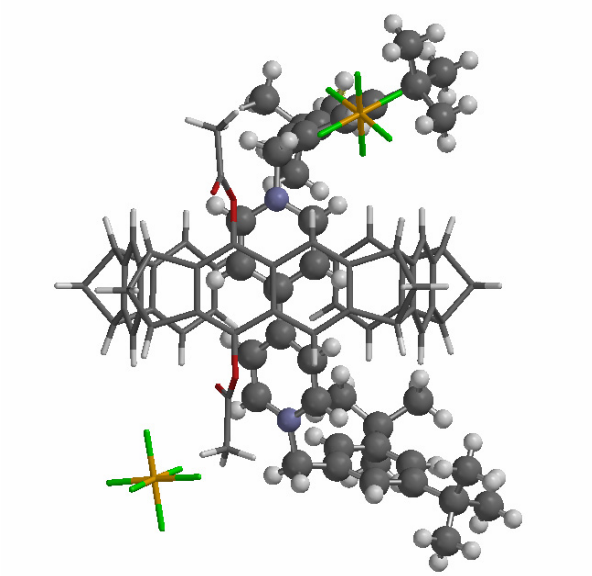


DCNB@8a Aufsicht

b)



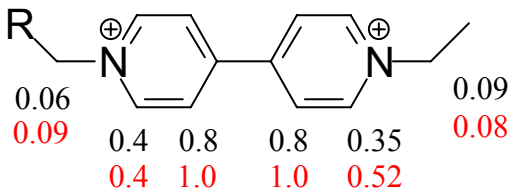
$(D0)_2B^{2+}$@8b Seitenansicht



$(D0)_2B^{2+}$@8b Aufsicht

Abb. 2.74: Kristallstruktur-Analysen der Komplexe a) **DCNB@8a** und b) **$(D0)_2B^{2+}$@8b**.

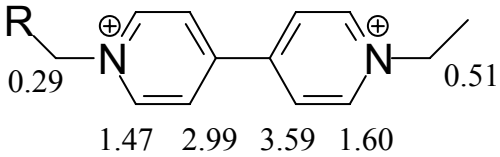
Interessant sind auch die Komplexstrukturen der unsymmetrisch mit dendritischen Resten substituierten Bipyridinium-Salze **$D1B^{2+}$** und **$D2B^{2+}$**. Der unsubstituierte Pyridinium-Ring wird von der Pinzette **8b** in Dichlormethan stark bevorzugt, was der Vergleich der verschiedenen $\Delta\delta_{max}$-Werte für die Signale der Protonen H^o und H^m des substituierten Ringes mit $H^{o'}$ und $H^{m'}$ des unsubstituierten Ringes zeigt.



$\Delta\delta_{obs}$ – Werte für **D1B**$^{2+}$: Schwarz

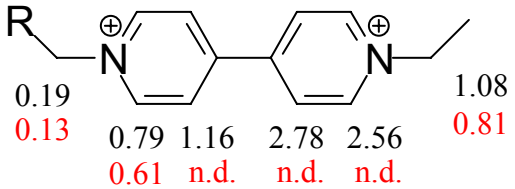
$\Delta\delta_{obs}$ – Werte für **D2B**$^{2+}$: Rot

Aceton



$\Delta\delta_{max}$– Werte für **D1B**$^{2+}$: Schwarz

Aceton/Dichlormethan 2:1



$\Delta\delta_{max}$– Werte für **D1B**$^{2+}$: Schwarz

$\Delta\delta_{max}$– Werte für **D2B**$^{2+}$: Rot

Dichlormethan

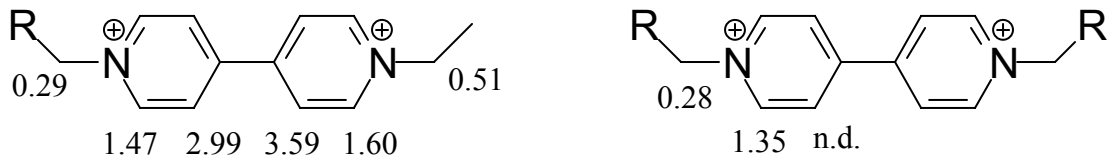
R = dendritischer Rest der ersten bzw. zweiten Generation

Abb. 2.75: Vergleich der ermittelten $\Delta\delta_{obs}$–Werte bzw. $\Delta\delta_{max}$–Werte für die Bipyridinium-Salze **D1B**$^{2+}$ und **D2B**$^{2+}$ im Komplex mit der Pinzette **8b** in Aceton, Aceton/Dichlormethan 2:1 und Dichlormethan.

In Dichlormethan werden für die Signale H^o, H^m und $N^+C\underline{H}_2$ am Dendrimer-substituierten Pyridinium-Ring wesentlich kleinere komplex-induzierte Verschiebungen beobachtet als am *N*-Ethyl-substituierten Pyridinium-Ring. Dies bedeutet, dass der Shuttle-Prozess hier nur noch eingeschränkt stattfindet und die Pinzette hauptsächlich über dem *N*-Ethyl-substituierten Pyridinium-Ring positioniert ist. Zurückzuführen ist dies ebenfalls auf die intramolekulare Rückfaltung der dendritischen Reste in Richtung des dikationischen Bipyridinium-Kerns, um diesen zu stabilisieren. Bewegt sich die Pinzette vom *N*-Ethyl-substituierten Ring in Richtung des dendritisch substituierten Ringes, so muss die intramolekulare Solvatation der Bipyridinium-Einheit durch Entfaltung der Dendrimer-Reste aufgehoben werden, ehe der substituierte Pyridinium-Ring von der Pinzette umschlossen werden kann. Dabei wird der *N*-Ethyl-substituierte Ring durch die mangelhafte Solvatation durch das Dichlormethan schlechter stabilisiert.

Besonders interessant ist aber auch der Vergleich der $\Delta\delta_{max}$-Werte der Signale der N^+CH_2-Gruppen. Die für die Komplexe **D1B**$^{2+}$@**8b** und **D2B**$^{2+}$@**8b** beobachteten größeren $\Delta\delta_{max}$–

Werte der $N^+C\underline{H}_2$-$C\underline{H}_3$-Signale sprechen dafür, dass diese N-CH_2-Gruppe und damit der *N*-Ethyl-Pyridinium-Ring deutlich tiefer in der Kavität liegt, als dies für die dendritisch substituierten Ringe der Fall ist. Damit sind in diesem Fall die Kation-π-Wechselwirkungen verstärkt. Dies erklärt sicherlich auch die hohe Stabilität dieser Komplexe in Dichlormethan.
Die Bevorzugung der Einlagerung des *N*-Ethyl-substituierten Ringes in der Pinzettenkavität nimmt in einer Mischung aus Aceton und Dichlormethan ab und wird in reinem Aceton aufgehoben, da hier keine Rückfaltung der dendritischen Reste mehr notwendig ist, um den Bipyridinium-Kern in dem gut sovatisierenden Lösungsmittel (Aceton) zu stabilisieren.
In der folgenden Abbildung ist hier der Vergleich des unsymmetrischen Substitutionsmusters zum symmetrischen von **(D1)$_2$B^{2+}** und **D1B^{2+}** dargestellt.



D1B^{2+} $K_a = 1510\ M^{-1}$

(D1)$_2$B^{2+} $K_a = 1640\ M^{-1}$

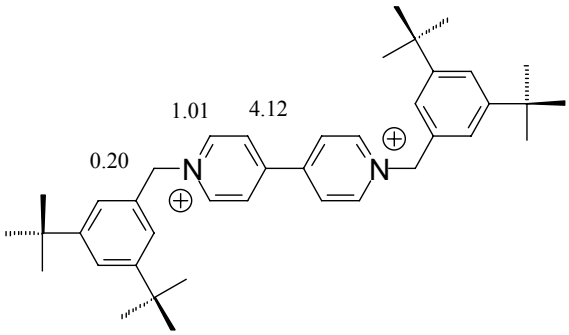
R = dendritischer Rest der ersten Generation D1

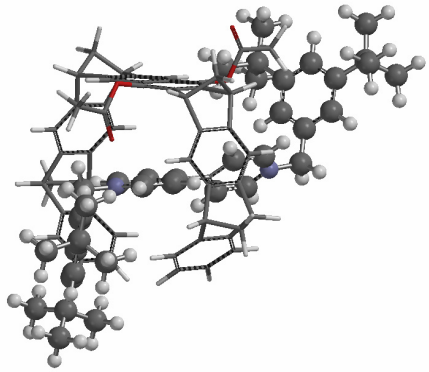
Abb. 2.76: Assoziationskonstanten K_a und für die Komplexe **D1B^{2+}@8b** und **(D1)$_2$B^{2+}@8b** und die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Bipyridinium-Salze **D1B^{2+}** und **(D1)$_2$B^{2+}** im Komplex mit der Pinzette **8b** in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 1:2.

Man erkennt, dass die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Signale von H^o und N^+CH_2 für den dendritisch substituierten Ring in **D1B^{2+}** mit $\Delta\delta_{max} = 1.47$ ppm bzw. $\Delta\delta_{max} = 0.29$ ppm mit den maximal komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max} = 1.35$ ppm bzw. $\Delta\delta_{max} = 0.28$ ppm der beiden Ringe des zweifach dendritisch substituierten Bipyridinium-Salzes **(D1)$_2$B^{2+}** annähernd übereinstimmt. Allerdings sind im Komplex **D1B^{2+}@8b** die $\Delta\delta_{max}$-Werte für H^m, H^o und N^+CH_2 am *N*-Ethyl-substituierten Pyridinium-Ring noch signifikant größer als am dendritisch substituierten Ring. Offensichtlich wird auch in diesem Lösungsmittelgemisch noch die Komplexierung des *N*-Ethyl-substituierten Ringes bevorzugt, allerdings nicht mehr in dem Maße wie in Dichlormethan. Es ist bedauerlich, dass für den Komplex **(D1)$_2$B^{2+}@8b** wegen der Peakverbreiterung die $\Delta\delta_{max}$-Werte für H^m nicht ermittelt werden konnten. Es können daher keine weiteren Aussagen zu der Komplexstruktur von **(D1)$_2$B^{2+}@8b** gemacht werden.

Neben dem Einfluss der dendritischen Reste auf die Komplexstruktur wurde in dieser Arbeit auch der Einfluss von Methylsubstituenten, die sich direkt an der Bipyridinium-Einheit befinden, auf die Komplexstruktur untersucht.

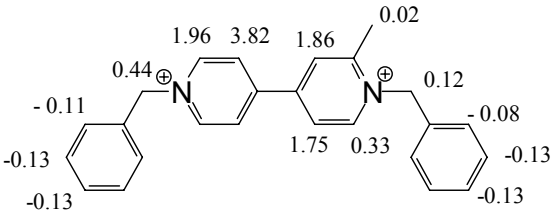
Vergleicht man die ermittelten maximalen komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der drei Systeme **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b**, **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** und **(D0)$_2$B^{2+}@8b** so erkennt man deutliche Unterschiede.

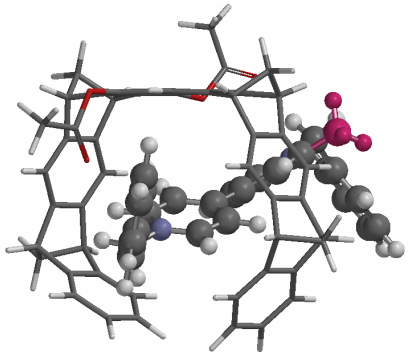




K_a = 730 M^{-1}

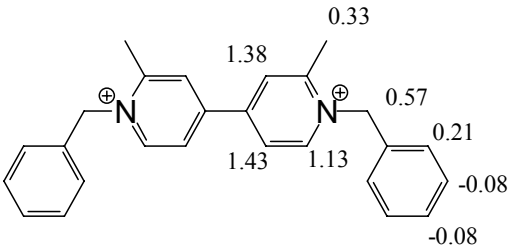
(D0)$_2$B^{2+}@8b

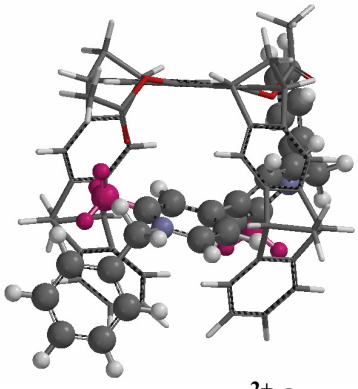




K_a = 2400 M^{-1}

(D0')$_2$MeB^{2+}@8b





K_a = 140 M^{-1}

(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b

Abb. 2.77: Mit Kraftfeldmethoden (MMFF94, Konformerensuche) berechnete Strukturen der Komplexe **(D0)$_2$B^{2+}@8b**, **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b**, ihre Assoziationskonstanten K_a und die Sättigungsverschiebungen $\Delta\delta_{max}$.

Wie bereits für das unsubstituierte Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** beobachtet, zeigt auch der unsubstituierte Ring von **(D0')$_2$MeB^{2+}** eine stärkere Verschiebung der H^m-Protonen ($\Delta\delta_{max}$ = 4.12 ppm bzw. 3.83 ppm) im Vergleich zu den H^o-Protonen (1.01 ppm bzw. 1.96 ppm). Dass die Signale der H^o und N$^+$-CH$_2$-Gruppe des unsubstituierten Ringes von **(D0')$_2$MeB^{2+}** im Vergleich stärker verschoben sind als die von **(D0)$_2$B^{2+}**, spricht für eine bessere Kation-π-Wechselwirkung des Substrates mit der Pinzette. Folglich befindet sich das N$^+$-Kation des unmethylierten Pyridinium-Ringes des Substrats **(D0')$_2$MeB^{2+}** tiefer in der Kavität der Pinzette **8b**. Die mittels Kraftfeldmethoden (MMFF 94, Konformerensuche) berechneten Strukturen bestätigen die Bevorzugung des unsubstituierten Ringes im Falle der monomethylierten Form des Bipyridinium-Salzes **(D0')$_2$MeB^{2+}**.

Vergleicht man nun das monomethylierte Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$MeB^{2+}** mit dem dimethylierten Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**, so ist der Komplex mit **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}** deutlich weniger stabil (K_a = 140 M^{-1}) und auch die maximalen komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ zeigen deutliche Veränderungen auf. Zwar sind die H^m-Signale immer noch etwas stärker zu hohem Feld verschoben, aber im Gegensatz zum monomethylierten Bipyridinium-Salz **(D0')$_2$MeB^{2+}**, wo die CH$_3$-Gruppe ($\Delta\delta_{max}$ = 0.02 ppm) durch die Anwesenheit der Pinzette **8b** nahezu gar nicht beeinflusst wird, werden die Signale der CH$_3$-Gruppen im Komplex **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** auch hochfeldverschoben ($\Delta\delta_{max}$ = 0.33). Dies spricht dafür, dass die CH$_3$-Gruppen in der Kavität liegen. Dies bestätigt auch die erhaltene Minimumstruktur, in der sich der substituierte Pyridinium-Ring trotz des sterischen Anspruches parallel zur Spacer-Einheit ausrichtet.

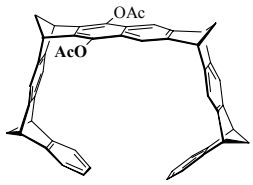
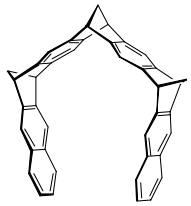
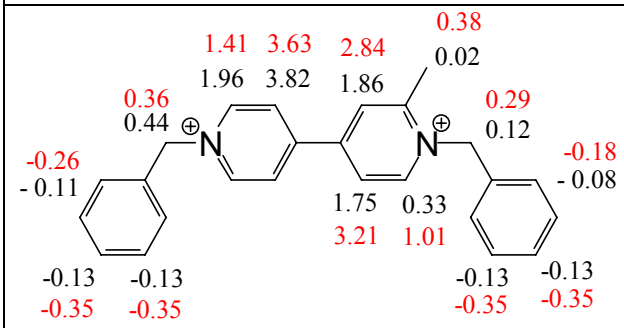
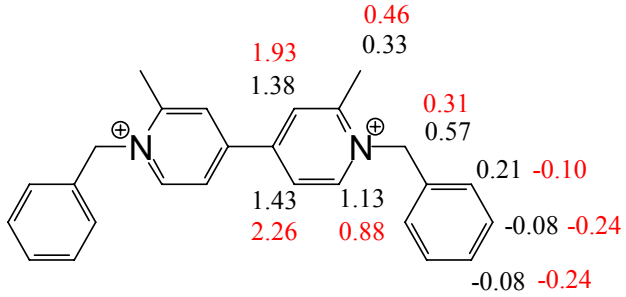
In diesem Komplex ergibt sich für den Rezeptor **8b** nicht die Möglichkeit, den Substratteil, der sterisch anspruchsvoller ist, aus der Kavität zu drängen. Vielmehr „shuttelt“ die Pinzette hier wieder von einem zum anderen Pyridinium-Ring. Dies ergibt sich aus der relativ großen Hochfeldverschiebung des H^o-Signals ($\Delta\delta_{max}$ = 1.13 ppm) der beiden methylsubstituierten Pyridinium-Ringe. Erstaunlich waren die für diesen Komplex beobachteten hohen $\Delta\delta_{max}$-Werte für die N$^+$CH$_2$-Gruppe und die *ortho*-Protonen des terminalen Benzylringes, die dafür sprechen, dass der Shuttle-Prozess nicht auf das Bipyridinium-System beschränkt ist, sondern vielmehr das gesamte Molekül, also auch auf die Benzylsubstituenten, erfasst.

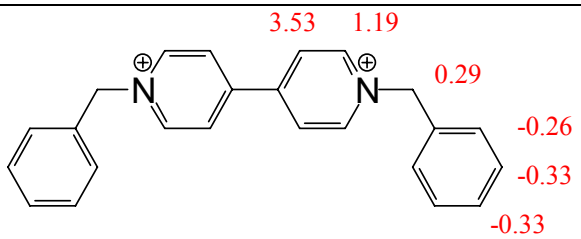
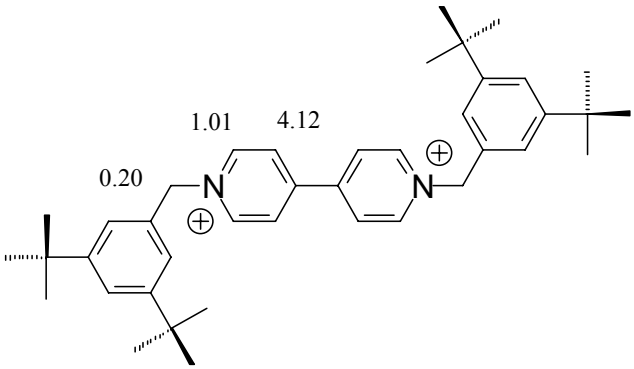
Interessant ist hier neben dem Vergleich der Komplexe mit der Pinzette **8b** untereinander auch der Vergleich zur Struktur der Komplexe, die mit der Trimethylenklammer **10** ermittelt wurden, die eine offenere Topologie aufweist.[132]

Die bekannte Trimethylenklammer **10** zeigt ebenfalls Rezeptoreigenschaften gegenüber den, am Kern substituierten, Bipyridinium-Salzen **(D0')$_2$MeB^{2+}** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**. Der Einfluss

der Substitution der Pyridinium-Ringe auf die Komplexbildung wurde bereits ausführlich untersucht.[132] In Tabelle 2.18 sind die gefundenen Assoziationskonstanten K_a und $\Delta\delta_{max}$-Werte für die Trimethylenklammer **10** im Vergleich zu denen, die für die Pinzette **8b** ermittelt wurden, dargestellt. Dabei ergaben sich deutlich niedrigere Assoziationskonstanten als im Fall der Diacetatpinzette **8b**.

Tabelle 2.18: Vergleich der Assoziationskonstanten K_a und $\Delta\delta_{max}$-Werte [ppm] der Komplexe der Bipyridinium-Salze **(D0')$_2$MeB^{2+}**, **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**, **(D0')$_2$B^{2+}** und **(D0)$_2$B^{2+}** mit der Pinzette **8b** und der Trimethylenklammer **10**.

Bipyridinium-Salze mit $\Delta\delta_{max}$ Komplexe mit **8b** : Schwarz Komplexe mit **10** : Rot	 **8b**	 **10**
	K_a = 2400 M^{-1} a)	K_a = 120 M^{-1} b)
(D0')$_2$MeB^{2+}		
	K_a = 140 M^{-1} a)	K_a = 70 M^{-1} b)
(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}		

	Nicht untersucht	K_a = 250 M^{-1} b)
$(D0')_2B^{2+}$		
	K_a = 730 M^{-1} a)	Niederschlag, Komplex fällt aus
$(D0)_2B^{2+}$		

a) Aceton/Chloroform 2:1 b) Aceton/Chloroform 1:1

Die Stabilitäten der Komplexe mit der Trimethylenklammer **10** liegen im Bereich von 10^2 M^{-1} (siehe Tabelle). Für die Komplexe mit der Diacetatpinzette **8b** werden abhängig vom Substitutionsmuster aber deutliche Unterschiede gefunden. Der Vergleich der Komplexe **$(D0)_2B^{2+}$@8b** und **$(D0')_2B^{2+}$@10** zeigt, dass der Komplex mit der Diacetatpinzette um den Faktor drei stabiler ist. Dies kann auf die Zahl der aromatischen Bindungsstellen zurückgeführt werden, die in der Diacetatpinzette **8b** fünf und in der Trimethylenklammer **10** vier beträgt. Obwohl laut Kraftfeldrechnungen die Gastposition in der Klammerkavität von **10** unterschiedlich zu der in der Pinzettenkavität von **8b** ist (Abb 2.78), zeigen die komplex-induzierten Verschiebungen ($\Delta\delta_{max}$) allerdings den gleichen Trend für beide Komplexe, was dafür spricht, dass auch im Komplex mit der Trimethylenklammer **10** ein Shuttleprozess stattfindet.

Die Komplexstrukturen für die mono- bzw. dimethylierten Bipyridinium-Salze **$(D0')_2MeB^{2+}$** und **$(D0')_2Me_2B^{2+}$** und dem unsubstituierten Bipyridinium-Salz **$(D0)_2B^{2+}$** mit der Diacetatpinzette **8b** sind in der folgenden Abbildung vergleichend zu denen der Trimethylenklammer **10** mit **$(D0')_2MeB^{2+}$**, **$(D0')_2Me_2B^{2+}$** und **$(D0')_2B^{2+}$** dargestellt.

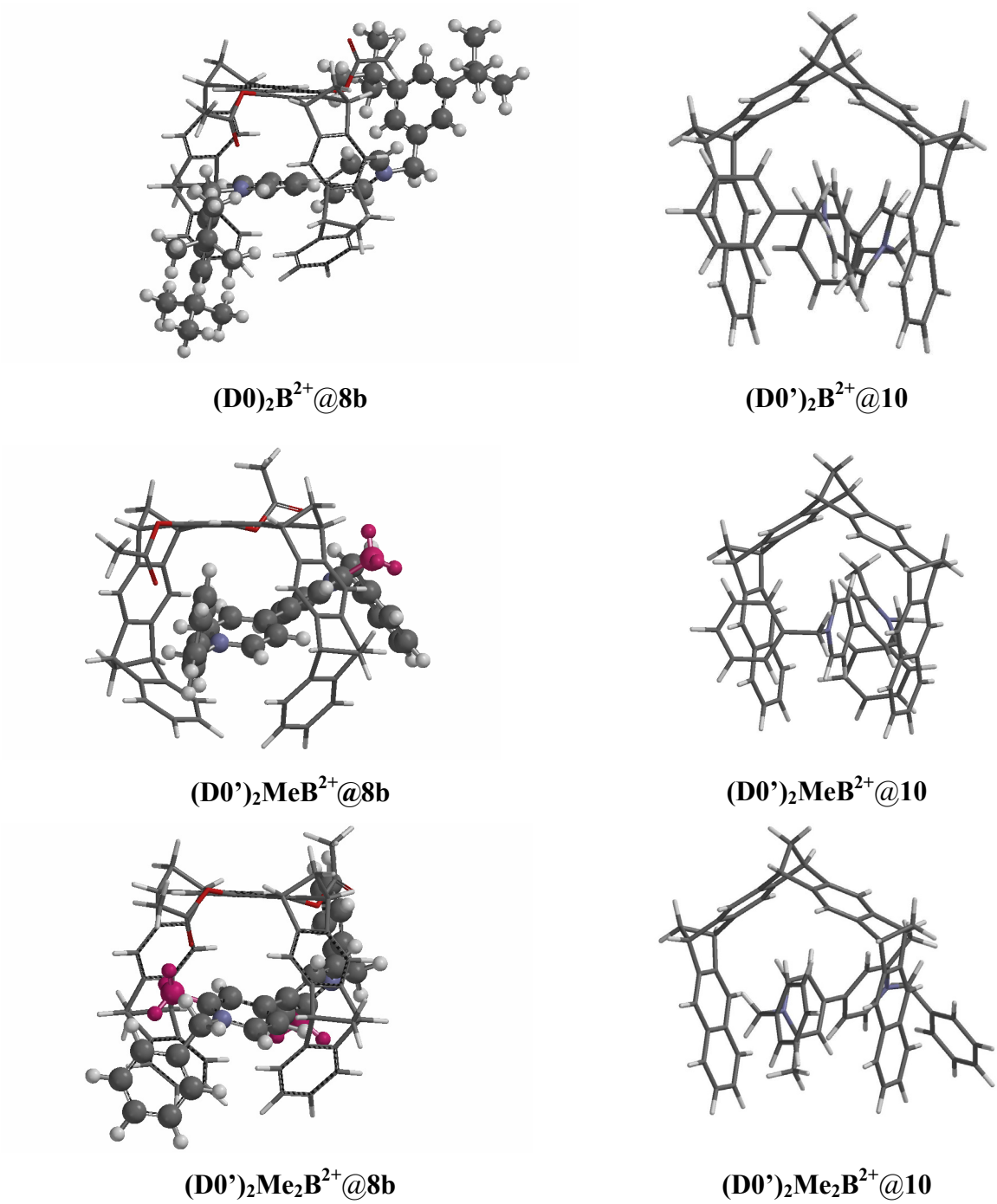


Abb. 2. 78: Vergleich der mittels Kraftfeldmethoden (MMFF94, Konformerensuche) berechneten Minimumstrukturen für die Komplexe mit der Pinzette **8b** **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** mit denen der Komplexe mit der Trimethylenklammer **10** **(D0')$_2$MeB^{2+}@10** und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@10**.

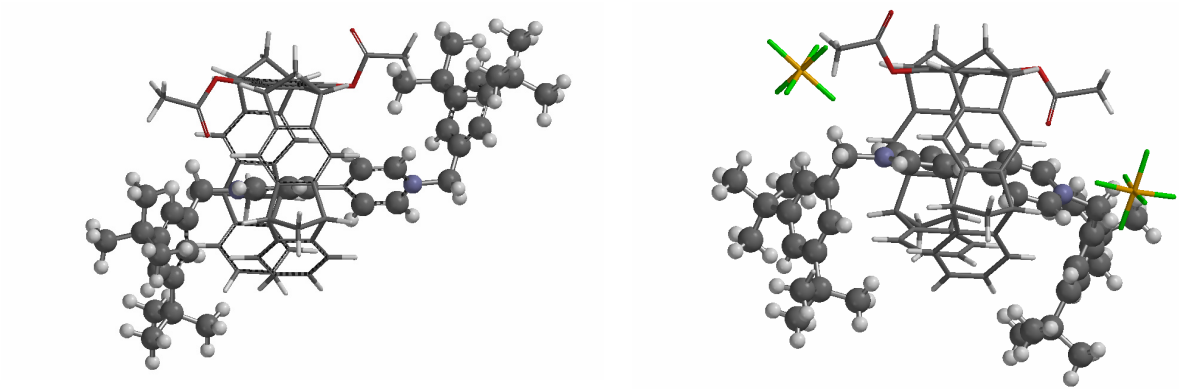
Wie gut zu erkennen ist, liegt jeweils ein Pyridinium-Ring innerhalb der Kavität der Pinzette **8b** bzw. Klammer **10**. In der Pinzette **8b** ist dieser Ring nahezu parallel zur zentralen Naphthalin-Spacer-Einheit ausgerichtet, wohingegen der komplexierte Ring in der Klammer **10** parallel zu den Seitenwänden liegt. Betrachtet man die ermittelten $\Delta\delta_{max}$-Werte (Tabelle

2.18) für die monomethylierte Form des Bipyridinium-Salzes **(D0')$_2$MeB^{2+}**, so wird in beiden Fällen eine Präferenz für den unsubstituierten Ring erhalten. Es ist allerdings auffällig, dass diese Präferenz für die Pinzette **8b** wesentlich stärker ausgeprägt ist. Eine Erklärung bietet der Strukturvergleich. Der Ring mit der Methylgruppe liegt in beiden Fällen in der Minimumstruktur außerhalb der Pinzette **8b** bzw. der Klammer **10**, aber der Shuttle-Prozess, in dem zunächst der substituierte und dann der unsubstituierte Ring in der Kavität liegt, wird durch die Methyl-Gruppe im Komplex mit der Klammer **10** kaum behindert, da sie nach oben in Richtung Spacer-Einheit oder nach unten zur Klammeröffnung zeigt und damit kaum eine sterische Hinderung hervorruft. Im Falle der Pinzette **8b**, in dem der Ring waagerecht ausgerichtet ist, ist die Methylgruppe sperrig und es kommt zu einer sterischen Hinderung des Shuttle-Prozesses. Die beobachteten Stabilitätsunterschiede der Komplexe **(D0')$_2$MeB^{2+}@8b** (K_a = 2400 M^{-1}) und **(D0')$_2$MeB^{2+}@10** (K_a = 120 M^{-1}) lassen sich wieder mit der unterschiedlichen Zahl an aromatischen Bindungsstellen erklären, die bei der Pinzette **8b** fünf und der Klammer **10** vier beträgt. Dieser Unterschied schrumpft aber bei den Komplexen **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b** (K_a = 140 M^{-1}) und **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@10** (K_a = 70 M^{-1}) wesentlich auf Kosten des Pinzettenkomplexes. Dieses Ergebnis ist ein weiteres Indiz für die durch die Methylgruppen an den Pyridinium-Ringen verursachten Spannungszuwachs im Pinzettenkomplex **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b**, der substantiell größer ist als im entsprechenden Trimethylenklammer-Komplex **(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@10**.

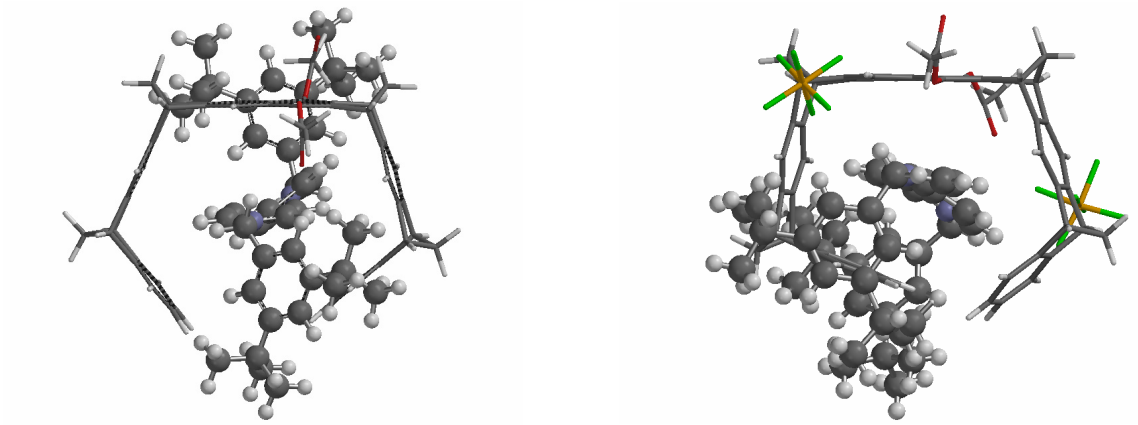
Wie schon erwähnt, zeigt sich in allen Lösungsmitteln, dass die Substratprotonen beider Pyridinium-Einheiten der Bipyridinium-Salze stark verschoben werden. Dies könnte zwei Ursachen haben. Einerseits könnte sich ein 2:1-Komplex aus Rezeptor **8b** und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** gebildet haben, in dem jeder Pyridinium-Ring von je einer Pinzette **8b** komplexiert wird. Andererseits könnten die spezifischen Verschiebungen auch auf eine im Bezug auf die NMR-Zeitskala schnelle Bewegung der Pinzette **8b**, den schon nachgewiesenen Shuttle-Prozess, zurückzuführen sein. Dabei komplexiert sie abwechselnd erst den einen und dann den anderen Pyridinium-Ring. Einen unabhängigen Nachweis für das Vorliegen eines 1:1-Komplexes liefert die Job-Plot-Analyse (S. 44).

Der Vergleich der Kristallstruktur-Analyse des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b** mit der mit Hilfe einer Konformerensuche in dem MMFF94-Kraftfeld berechneten Struktur zeigt, dass in beiden Strukturen einer der beiden Pyridinium-Ringe in der Pinzettenkavität gebunden ist, wie wir es auch durch die temperaturabhängigen Komplex-^{1}H-NMR-Spektren nachgewiesen haben.

a) b)



Seitenansicht von **(D0)$_2$B^{2+}@8b**



Frontansicht von **(D0)$_2$B^{2+}@8b**

Abb.2.79: Vergleich der a) mittels Kraftfeldmethoden (MMFF94, Konformerensuche) und b) mittels Kristallstrukturanalyse erhaltenen Strukturen des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@8b**.

Im Vergleich zu der Komplexstruktur mit der Pinzette mit einer Benzolspacer-Einheit **7e** ergeben sich erhebliche Unterschiede für die Komplexstruktur der Naphthalinpinzette, die auch die Rezeptorabhängige Stabilität erklärt.

In beiden Strukturen weist eine der Acetoxy-Seitenketten mit der Carbonylfunktion zum Gast in der Pinzettenkavität hin und die andere davon weg. Allerdings ist die Anordnung der beiden Seitenketten in der berechneten und experimentellen Struktur unterschiedlich. In der berechneten weist die Carbonylfunktion der Acetoxy-Gruppe zum positiv geladenen N-Atom des komplexierten Pyridinium-Ringes hin, während in der experimentellen Struktur die CO-Funktion der Acetoxy-Gruppe auf den unkomplexierten Pyridinium-Ring hinweist. Ein weiterer Unterschied besteht in der Anordnung der 3,5-Di-*tert*-butylbenzylsubstituenten am Bipyridinium-System zueinander. In der experimentellen Struktur sind die beiden 3,5-Di-*tert*-butylbenzylsubstituenten *syn* zueinander angeordnet und weisen zu den terminalen

Benzolringen der Pinzette hin. In der berechneten Struktur stehen die beiden substituierten Benzylgruppen *anti* zueinander. Die hier beobachteten Strukturunterschiede lassen sich sicherlich mit den PF_6^- -Anionen erklären, die im Kristallgitter von **(D0)$_2$B^{2+}@8b** eingebaut sind und bestimmt die Konformation von Wirt und Gast im Komplex beeinflussen.
In der Gasphasen-Rechnung sind die PF_6^- -Anionen nicht berücksichtigt worden, so dass hier die elektrostatische Anziehung zwischen den positiv geladenen und negativ polarisierten Molekülteilen überbewertet wird.
In Abb. 2.80 ist die Analyse der Einkristallstruktur für den Komplex der Benzolpinzette **7e** gezeigt.

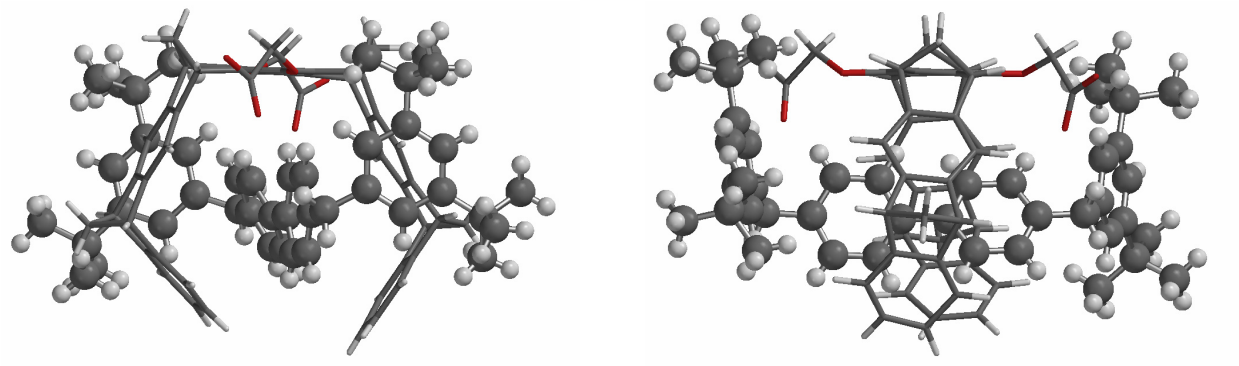


Abb.2.80: Die Kristallstruktur des Komplexes **(D0)$_2$B^{2+}@7e**.

Es ist gut zu erkennen, dass der Gast in den beiden Strukturen von **(D0)$_2$B^{2+}@7e** und **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in unterschiedlicher Ausrichtung in der Kavität gebunden ist. Im Komplex der Benzolpinzette **7e** liegt der Bipyridinium-Kern senkrecht zur zentralen Spacer-Einheit in der Kavität, während er in der Naphthalinpinzette parallel zur zentralen Spacer-Einheit ausgerichtet ist. Durch die kleinere zentrale Spacereinheit ergibt sich also hier eine andere Struktur, die auch die geringere Stabilität dieses Komplexes (K_a = 56 M^{-1} für **Me$_2$B^{2+}@7e** in Aceton/Chloroform 2:1) im Vergleich zur Naphthalinpinzette (K_a = 730 M^{-1}) erklärt, die abhängig ist von den CH-π– und π–π–Wechselwirkungen, die bei der Komplexbildung vorliegen. Interessant ist aber auch, dass das Bipyridinium-Salz in der kleinen Pinzette **7e** fast symmetrisch eingebunden vorliegt, d. h. die Einfachbindung, die die beiden Pyridinium-Ringe verbindet, liegt in der Kavität der Pinzette **7e**. In der Struktur mit der Naphthalinpinzette liegt im Gegensatz dazu ein Ring innerhalb und der andere außerhalb der Kavität. Dies repräsentiert zwei verschiedene „ausgefrorene“ Zustände des Shuttle-Prozesses.

Damit kommt man direkt zum nächsten Punkt der Diskussion, nämlich dem der dynamischen Prozesse, die beobachtet und deren Aktivierungsenergien bestimmt werden konnten.

d) Dynamik

Für die Komplexe der Bipyridinium-Salze mit der Pinzette **8b** konnten zwei dynamische Prozesse nachgewiesen und die dazu erforderlichen Energien bestimmt werden. Der erste ist der Prozess der Dissoziation-Assoziation. Mit den erhaltenen Gibbs-Aktivierungsenthalpien für die Komplexbildung, die in Tabelle 2.19 vergleichend dargestellt sind, konnte unter Verwendung der Komplexbildungsenthalpie ΔG_{ass} die Gibbs-Aktivierungsenergie für die Assoziation berechnet werden, die das Energie-Schema in Abb. 2.81 vervollständigt.

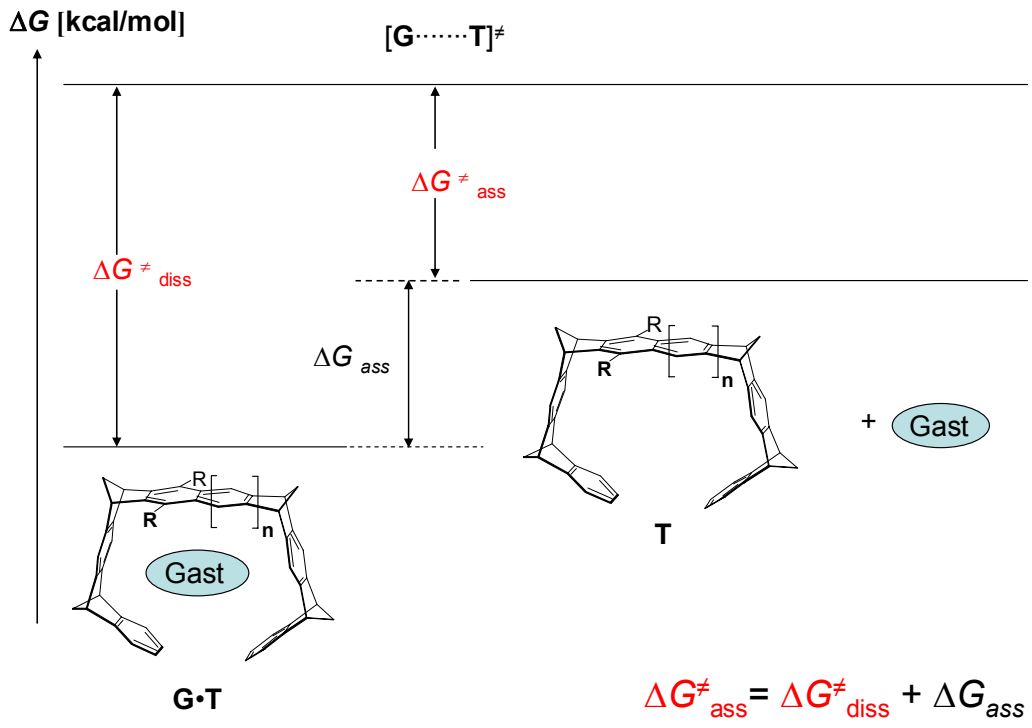


Abb. 2.81: Gibbs-Aktivierungsenergie-Diagramm der Assoziation und Dissoziation für die Gibbs-Enthalpie der Komplexbildung ΔG_{ass} zwischen den Pinzetten **T** und den Gast-Molekülen **G**.

Die Gibbs-Aktivierungsenergie der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$, die experimentell nicht direkt bestimmt werden kann, beschreibt den Energiebedarf der notwendig ist, um das Substrat aus der Lösungsmittelumgebung in die Nähe der Pinzette **8b** zu bringen, und damit den Übergangszustand der Komplexbildung zu erreichen. In der folgenden Tabelle sind alle berechneten und experimentell erhaltenen Enthalpie-Werte vergleichend dargestellt.

Tabelle 2.19: Gibbs-Aktivierungsenergie der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ und Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ für die Komplexbildung zwischen den Pinzetten **8a**, **8b** und **7a** und den Gast-Molekülen **(D0)$_2$B^{2+}**, **(D1)$_2$B^{2+}**, **D1B^{2+}**, **39** und **40**.

Komplex	$\Delta G^{\neq}_{diss}$	ΔG_{ass}	$\Delta G^{\neq}_{ass}$
(D0)$_2$B^{2+}@8b	12.6 [b,f]	-3.9 [b]	8.7 [b]
	13.0 [c,e]	-5.4 [c]	7.6 [c]
	12.2 [e, g]	-3.7 [g]	8.5 [g]
(D0)$_2$B^{2+}@8a	12.4 [b,e]	n.d.	n.d.
(D1)$_2$B^{2+}@8b	12.0 [d,f]	-4.4 [d]	7.6 [d]
D1B^{2+}@8b	10.5 [d,e]	-4.3 [d]	6.2 [d]
39@8b[140]	15.7 [f,h]	-7.9 [f,h]	7.8 [f,h]
40@8b[140]	12.3 [f,i]	-5.2 [f,i]	7.1 [f,i]
(D0)$_2$B^{2+}@7a (n=0, R=H)	12.0 [b,e]	-2.4 [b]	9.6 [b]

[a] $\Delta G^{\neq}_{ass} = \Delta G^{\neq}_{diss} + \Delta G_{ass}$
[b] in $CDCl_3$/ Aceton-d_6 1:2
[c] in CD_2Cl_2
[d] in CD_2Cl_2/ Aceton-d_6 1:2
[e] berechnet mittels der Unterschiede der Resonanz-Frequenzen bei der Koaleszenztemperatur [142]
[f] ermittelt durch Linienform-Analyse [141]
[g] in Acetonitril-d_3/CD_2Cl_2 4:1
[h] in $(CDCl_2)_2$
[i] in CD_3OD/$CDCl_3$ 1:1

Die hohen Werte für die Gibbs-Aktivierungsenergien der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ zeigen, dass zur Komplexbildung eine substantielle Aktivierungsbarriere überwunden werden muss. Dieser Prozess ist somit nicht diffusionskontrolliert. Vergleicht man die in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergien mit denen, die in früheren Arbeiten für die Komplexe der Diacetatpinzette **8b** mit Tetracyanbenzol **39** bzw. dem Tropylium-Salz **40** erhalten wurden,[140] so liegen die Aktivierungsenergien in der gleichen Größenordnung, wie die für die Komplexe der Pinzette **8b** mit **(D0)$_2$B^{2+}** und **(D1)$_2$B^{2+}**, die symmetrisch substituiert sind. Dies spricht dafür, dass diese Substrate ebenfalls von unten durch die Spitzen der Pinzette **8b** aufgenommen werden.

Die ermittelten Gibbs-Aktivierungsenergien der Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ liegen für alle symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze im Bereich zwischen 12 und 13 kcal/mol. Die

Dissoziation ist nicht signifikant abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und auch die Abwesenheit der Acetoxygruppen bei der nackten Pinzette **8a** hat keinen nennenswerten Einfluss auf die Gibbs-Aktivierungsenergien. Der Vergleich mit dem Dissoziationsprozess für die Pinzette **7a** mit einer Benzolspacer-Einheit zeigt erstaunlicherweise auch einen Wert von 12 kcal/mol. Das heißt, dass die Komplexe **(D0)$_2$B^{2+}@8b** und **(D0)$_2$B^{2+}@7a,** deren thermodynamische Stabilität so unterschiedlich ist, in ihrer kinetischen Stabilität nahezu identisch sind. Geht man davon aus, dass die Komplexe gebildet werden, indem der Gast von unten durch die Spitzen der Pinzette **8b** aufgenommen wird, so muss die kleine Pinzette **7a** etwas weiter aufgeweitet werden als die große; dies führt zu einer Erhöhung der Spannungsenergie. Dieser Spannungseffekt ist in diesem Fall für die mit $\Delta G^{\neq}_{ass}$ = 9.6 kcal/mol deutlich höhere Gibbs-Aktivierungsenergie der Assoziation und die niedrigere Gibbs-Enthalpie der Komplexbildung ΔG_{ass} = 2.4 kcal/mol verantwortlich.

Ein durchaus großer Effekt wird aber beobachtet, wenn man das unsymmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** mit den symmetrischen **(D1)$_2$B^{2+}** vergleicht. Mit $\Delta G^{\neq}_{diss}$ = 10.5 kcal/mol für die Aktivierung der Dissoziation und $\Delta G^{\neq}_{ass}$ = 6.2 kcal/mol sind diese Werte deutlich niedriger als die anderen. Dieser Energieunterschied deutet auf einen Unterschied im Dissoziationsprozess hin. Es ist denkbar, dass das unsymmetrisch substituierte Substrat **D1B^{2+}** nicht nur von unten in die Pinzette **8b** gelangt, wie dies für das symmetrisch substituierte **(D1)$_2$B^{2+}** und die unsubstituierte **(D0)$_2$B^{2+}** beobachtet wird, sondern auch seitlich über die CH_2-CH_3-Gruppe hinein geschoben werden kann, was mit den großen Gruppen der anderen beiden Substrate **(D0)$_2$B^{2+}** und **(D1)$_2$B^{2+}**, die auf Grund ihrer Größe als „Stopper“-Gruppen fungieren, nur schlecht möglich ist.

In Abb. 2.82 sind die berechneten Übergangszustände zur seitlichen Aufnahme von **D1B^{2+}** und **(D0)$_2$B^{2+}** dargestellt.

a)

b)

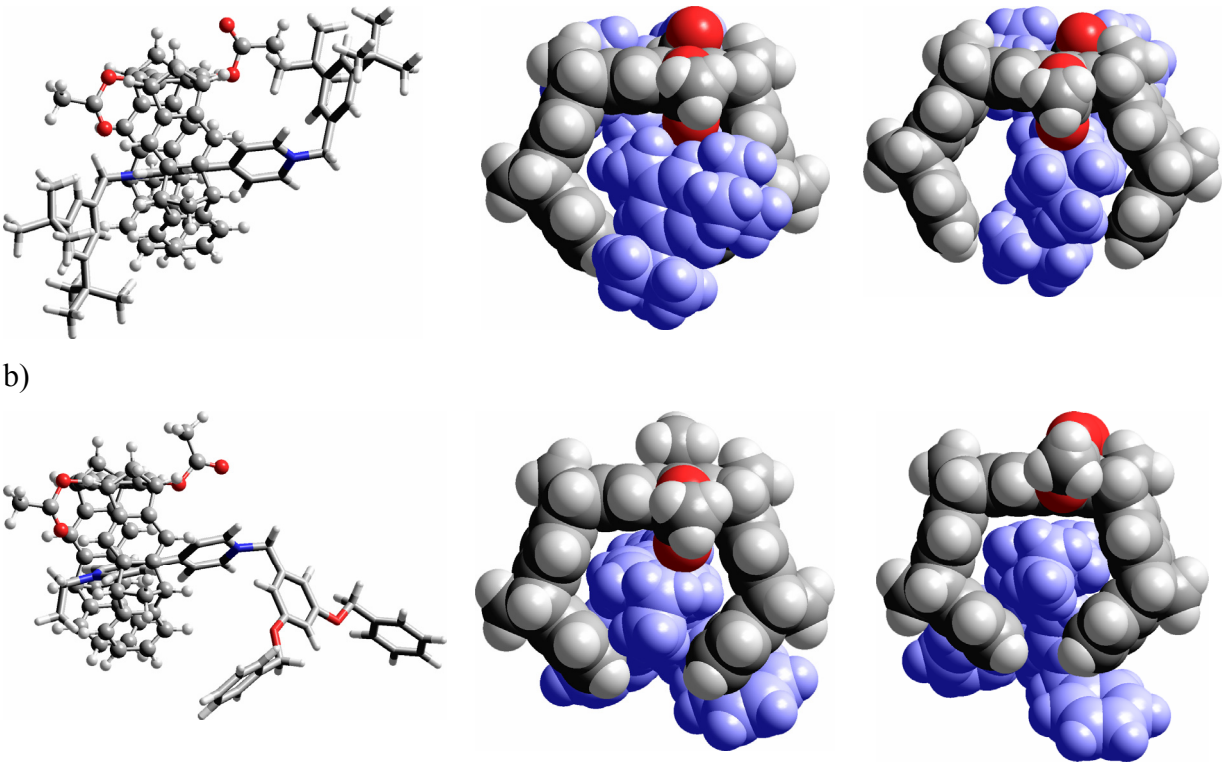


Abb. 2.82: Die Strukturen der Komplexe a) **(D0)$_2$B^{2+}@8b** und b) **D1B^{2+}@8b**. Links: Seitenansicht (ball and stick); Mitte: Frontansicht (space filling); Rechts: Frontansicht des Übergangszustandes der Dissoziation durch Öffnen der Pinzette (space filling).

Die Berechnungen für den Übergangszustand von **(D0)$_2$B^{2+}** mit den 3,5-Di-*tert*-butylbenzylgruppen und dem unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** zeigen, dass die seitliche Aufnahme des Substrates **D1B^{2+}** mit der einen Ethylgruppe ohne eine merkliche Aufspreizung der Seitenarme der Pinzette **8b** möglich ist (vgl. Abb. 2.82 b). Eine seitliche Aufnahme der Bipyridinium-Salze **(D0)$_2$B^{2+}** und **(D1)$_2$B^{2+}** mit den großen Substituenten ist dagegen eher unwahrscheinlich. Die Rechnung des Übergangszustandes zeigt hier eine starke Aufspreizung der Seitenarme der Pinzette **8b**, was energetisch extrem ungünstig ist (vgl. Abb. 2.82 a). Weiterhin wurden für den Prozess der Dissoziation/Assoziation negative Entropie-Werte (vgl. Tab. 2.9 und 2.10) ermittelt, wie dies auch für die Komplexbildung mit **39** beobachtet wurde.[140] Dies spricht dafür, dass sich das Substratmolekül im Übergangszustand zwischen den Spitzen der Pinzette **8b** befindet, was zu einer Einschränkung der Freiheitsgrade für die Translation und Rotation führt.

Der zweite dynamische Prozess, der in dieser Arbeit näher untersucht wurde, ist der Shuttle-Prozess. Durch die Job-Plot-Analyse war bestätigt worden, dass ein 1:1-Komplex aus Wirt und Gast vorliegt. Weiterhin weisen die Signale beider Ringe des Bipyridinium-Systems im

Komplex mit der Pinzette starke komplex-induzierte Verschiebungen auf. Daraus ergibt sich, dass sich die Pinzette **8b** bewegt, um erst den einen und dann den anderen Pyridinium-Ring in ihre Kavität einzubinden. Durch temperaturabhängige NMR-spektroskopische Untersuchung der Komplexe **(D0)$_2$B^{2+}@8b**, **(D0)$_2$B^{2+}@8a**, **(D1)$_2$B^{2+}@8b** und **D1B^{2+}@8b** sollten die Aktivierungsenergien $\Delta G^{\neq}$ für den Shuttle-Prozess in Abhängigkeit vom Substitutionsmuster bestimmt werden. Für das Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** konnte die Aktivierungsenergie zu $\Delta G^{\neq} \approx 9.3$ kcal/mol abgeschätzt werden, da die Signale der Brückenkopfprotonen der Pinzette **8b** in komplexierter Form bei Abnahme der Temperatur bis zu -75°C nur eine Verbreiterung erfahren, aber nicht in acht getrennte Signale aufspalten. Interessanterweise beobachtet man für den Komplex der „nackten" Pinzette **8a** mit dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** aber keinerlei Verbreiterung der Signale, die der komplexierten Form zugeordnet wurden. Offensichtlich haben also die Acetoxy-Gruppen, die auf die Dissoziation keinen Einfluss ausüben, hier einen größeren Einfluss auf die Dynamik. Es wäre denkbar, dass die, nach der Strukturanalyse zur Pinzetten-Kavität hinweisende Acetoxy-Gruppe an der Pinzette **8b**, die Shuttlebewegung des Gastes einschränkt, so dass sie als eine zusätzliche Barriere für den Shuttle-Prozess wirkt, die in der unsubstituierten Naphthalin-Pinzette **8a** nicht vorhanden ist.

Für die Komplexe der Pinzette **8b** mit den dendritisch substituierten Bipyridinium-Salzen **(D1)$_2$B^{2+}** und **D1B^{2+}** konnte der Shuttle-Prozess in beiden Fällen ebenfalls durch Abkühlung der 1:1- Mischungen im ^{1}H-NMR-Spektrum eindeutig „ausgefroren" werden. Es kommt in beiden Fällen bei einer Temperatur von -105°C zur Aufspaltung der Signale der Brückenkopfprotonen der komplexierten Pinzette. Für den Komplex **(D1)$_2$B^{2+}@8b** konnte hier der Wert der Aktivierungsenergie zu $\Delta G^{\neq}_{ass} = 9.2$ kcal/mol bestimmt werden. Für den Komplex mit dem unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** war dies leider nicht möglich, da es aufgrund der Unsymmetrie nicht zu einer Aufspaltung in acht Signale, sondern vielmehr zu einer in 16 Signale führt, die dann aufgrund starker Überlagerung der Signale nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Abgeschätzt sollte aber auch in diesem Fall eine Aktivierungsenergie von < 10 kcal/mol für den Shuttle-Prozess benötigt werden.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurden für den Shuttle-Prozess auch Rechnungen durchgeführt, um die Energiebarriere abzuschätzen und um zu sehen, in wie weit die Rechnungen die erhaltenen experimentellen Daten wiedergeben können. Dazu wurde mittels einer Kraftfeldrechnung (MMFF 94) der „Shuttle"-Prozess simuliert. Vorgegeben wurde eine Struktur, in der ein Pyridinium-Ring in der Kavität der Pinzette **8a** liegt. Dann wurde das hier als Modelsubstanz verwendete *N,N*-Dimethyl-bipyridinium-Dikation **Me$_2$B^{2+}**

entlang seiner Achse innerhalb der Pinzette **8a** verschoben. Dabei wurde der Abstand zwischen dem *N*-Methyl-C-Atom und des Bipyridinium-Salzes und dem Benzol-C-Atom, das an die Norbornadien-Einheit der Seitenwand der Pinzette **8a** (C-3a) angeknüpft ist, variiert. Der Abstand zu Beginn liegt bei 5 Å und wird während der Simulation bis auf einen Abstand von 9 Å vergrößert. Der Endpunkt zeigt genau den Anfangspunkt, in dem der eine Ring in der Kavität und der zweite außerhalb der Kavität zu finden ist. Im Übergangszustand des Prozesses, der eine Energie von knapp 8 kcal/mol erfordert, liegt die Einfachbindung zwischen den beiden Ringen in der Kavität. Also spiegelt diese abstandsabhängige Kraftfeldrechnung (MMFF 94) den Shuttle-Prozess sehr gut wider. Die berechnete Energie liegt im Vergleich zur Energie, die für das symmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ erhalten wurde mit knapp 8 kcal/mol zu 9.2 kcal/mol etwas niedriger. Dies spricht dafür, dass der Shuttle-Prozess für den Komplex mit der nackten Pinzette **8a** durchaus weniger Energie benötigt als für den Komplex mit der Diacetoxy-Pinzette **8b**.

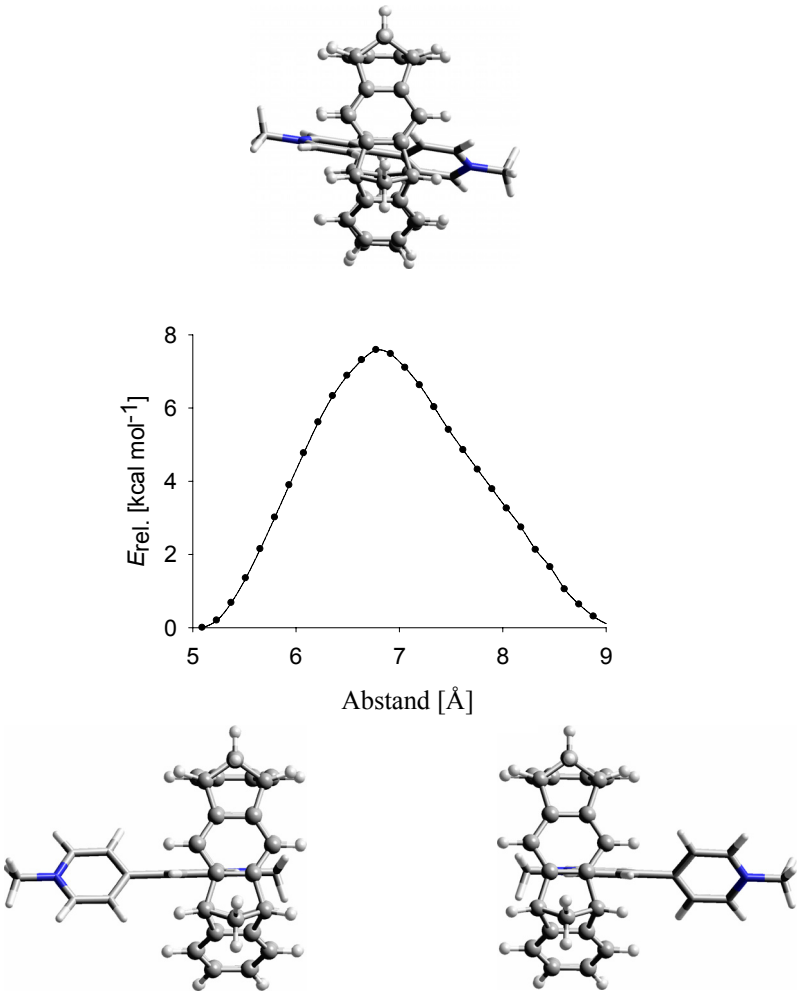


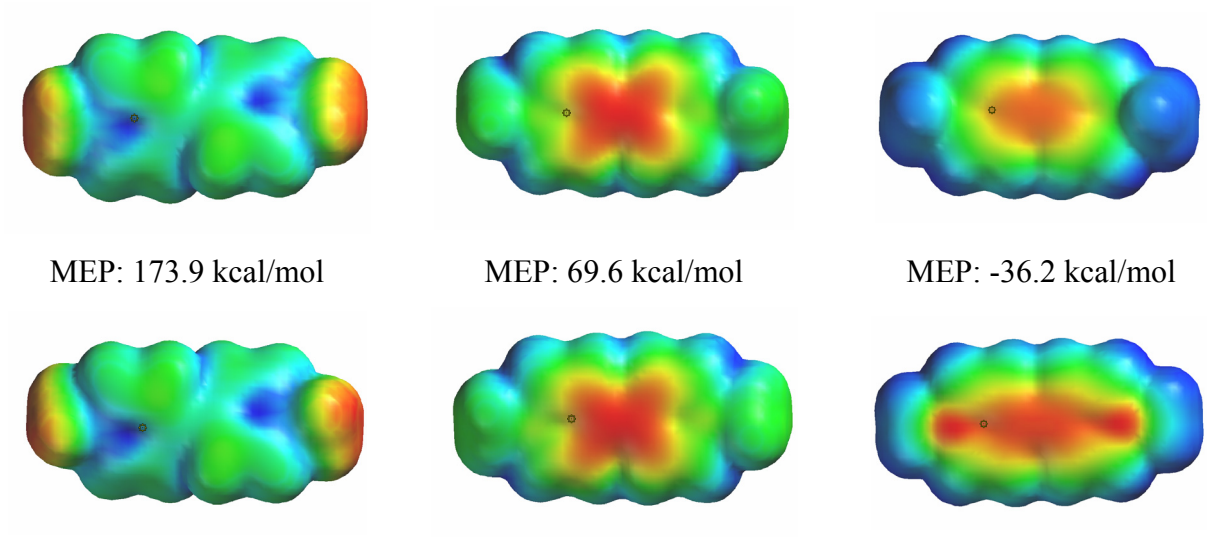
Abb. 2.83: Die Veränderung der relativen Energie $E_{rel.}$ wurde für den Shuttle-Prozess der Pinzette **8a** entlang der Achse des *N,N*-Dimethyl-Bipyridinium-Dikations $\mathbf{Me_2B^{2+}}$ berechnet (Kraftfeldberechnung mit MMFF94). Die Asymmetrie der Abbildung ergibt sich aus der verwendeten Computermethode. 30 Strukturen, die nicht vollständig symmetrisch sind, wurden mittels Kraftfeldberechnung mit festgelegten variierenden Abständen zwischen 5 und 9 Å berechnet, was in dem Plot dargestellt ist.

e) Elektrochemisches Verhalten der Bipyridinium-Salze

Die cyclovoltammetrischen Messungen der reinen Bipyridinium-Salze und der Komplexe dieser Salze mit der Pinzette **8b**, die freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Balzani *et al*. in Bologna durchgeführt wurden, zeigen einen deutlichen Einfluss der Pinzette **8b** auf die erhaltenen cyclovoltammetrischen Kurven (CV). Durch die Komplexbildung mit der Pinzette **8b** verschieben sich die Halb-Wellen-Potentiale für den ersten Ein-Elektronen-Reduktionsprozess zu negativeren Werten. Durch die Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen Wirt **8b** und Gast $\mathbf{B^{2+}}$ wird die Reaktionsfähigkeit der Bipyridinium-Salze verändert.

Der zweite Ein-Elektronen-Reduktionsprozess wurde durch die Pinzette **8b** in keinem Fall beeinflusst. Dies konnte auf eine Komplex-Dissoziation nach dem ersten Ein-Elektronen-Reduktionsprozess zurückgeführt werden. Berechnungen der elektrostatischen Potentialoberflächen des Substrates vor und nach der ersten bzw. zweiten Reduktion zeigen, dass die MEP-Werte zu deutlich negativeren Werten verschoben werden und damit die Komplementarität der Elektrostatik, die ausgesprochen wichtig ist für die Komplexbildung, nicht mehr gewährleistet ist. [71, 72] In Abb. 2.84 sind die berechneten elektrostatischen Potentialoberflächen für die dikationische, radikalkationische und neutrale Form des Bipyridinium-Salzes $\mathbf{Me_2B^{2+}}$ vergleichend dargestellt.

a) AM1 b) AM1 c) AM1

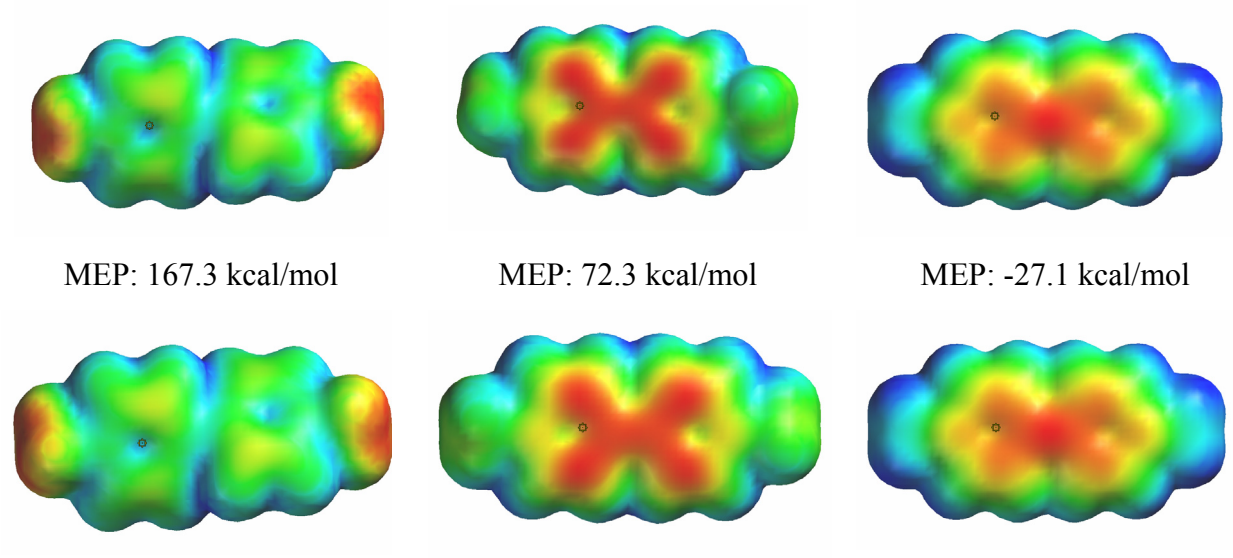


MEP: 173.9 kcal/mol MEP: 69.6 kcal/mol MEP: -36.2 kcal/mol

MEP: 164.5 kcal/mol MEP: 67.9 kcal/mol MEP: - 27.5 kcal/mol

Farbskala: 137 kcal/mol (rot) – 178 kcal/mol (blau) Farbskala: 59 kcal/mol (rot) – 94 kcal/mol (blau) Farbskala: -44 kcal/mol (rot) – 17 kcal/mol (blau)

a) DFT b) DFT c) DFT



MEP: 167.3 kcal/mol MEP: 72.3 kcal/mol MEP: -27.1 kcal/mol

MEP: 167.1 kcal/mol MEP: 66.1 kcal/mol MEP: -26.8 kcal/mol

Farbskala: 143 kcal/mol (rot) – 182 kcal/mol (blau) Farbskala: 63 kcal/mol (rot) – 99 kcal/mol (blau) Farbskala: -35 kcal/mol (rot) – - 20 kcal/mol (blau)

Abb 2. 84: Elektrostatische Potentialoberflächen (EPS) und molekulare elektrostatische Potentiale (MEP) in kcal/mol der a) dikationischen, b) radikalkationischen und c) neutralen Form des Bipyridinium-Salzes **Me_2B^{2+}** (AM1 und DFT (B3LYP/6-31G**)); dargestellt sind jeweils beide Seiten des Moleküls, da die MEPs , die durch die Markierung gekennzeichnet sind, seitenabhängig leichte Unterschiede aufweisen.

Einen weiteren Beweis für die Komplex-Dissoziation nach der Reduktion der Bipyridinium-Einheit liefert die Fluoreszenzspektroskopie. Nach der ersten Reduktion beobachtet man im Emmisionsspektrum einen Anstieg der Fluoreszenz bei 344 nm, die der freien Pinzette **8b** zugeordnet werden kann. Dieser Vorgang ist reversibel, da nach Oxidation des Radikalkations zum Dikation wieder eine Löschung der Fluoreszenz beobachtet wird, die auf die erneute Ausbildung des Wirt-Gast-Komplexes hinweist.

2.3 Einfluss der Pinzette auf das Verhalten von Bipyridinium-Salzen in der Gasphase

2.3.1 Massenspektroskopische Untersuchungen

Die Gasphasenchemie im Hochvakuum eines Massenspektrometers ermöglicht einen tiefen Einblick in die intrinsischen Eigenschaften von chemischen Systemen. Mit dem Vergleich von Gasphase und Lösung lassen sich die Effekte der in der Gasphase abwesenden Solventien und Gegenionen analysieren. Gasphasenuntersuchungen sind besonders vorteilhaft bei schwach gebundenen Wirt-Gast-Komplexen, in denen die nicht-kovalenten Bindungen nicht wesentlich stärker sind als die Wechselwirkungen mit der Umgebung in der kondensierten Phase.[144-146] Obwohl die Massenspektrometrie häufig als außerordentlich wertvolles Werkzeug für die analytische Charakterisierung von Dendrimeren genutzt wurde,[147-152] gibt es nur wenige Berichte über ihre Fragmentierungswege,[153-159] ganz zu schweigen von ihrer bislang kaum untersuchten Wirt-Gast-Chemie in der Gasphase.[103, 104, 160]

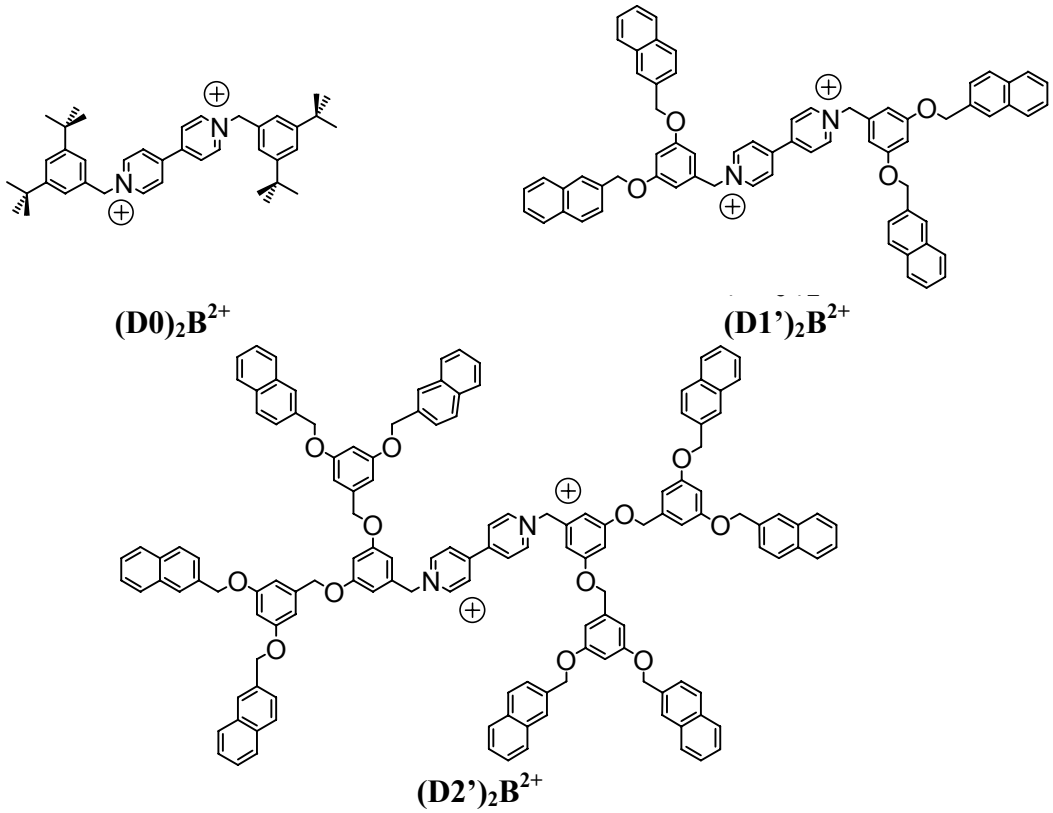


Abb. 2.85: Die in der Untersuchung verwendeten Viologene **(D0)$_2$B^{2+}**, **(D1')$_2$B^{2+}** und **(D2')$_2$B^{2+}**.

Für die Komplexbildung in Lösung wurde bereits gezeigt, dass die mit 'Fréchet-Dendrons' [137, 161-168] substituierten Bipyridinium-Salze ausgezeichnete Gäste für die molekulare Pinzette **8b** sind. [65, 66, 70] Die infolge der gekrümmten Pinzetten-Topologie sich überlappenden π-Systeme erzeugen auf der konkaven Innenseite von **8b** ein recht negatives elektrostatisches Potential.[67, 71, 72] Sie bilden stabile Komplexe mit der Pinzette **8b** ($K_a \geq 8400$ M^{-1} in Dichlormethan), wobei die Stabilität der Bipyridinium-Salz-Pinzette-Komplexe jedoch stark lösemittelabhängig [129, 169] ist, was schon In Kapitel 2.2.2 näher erläutert wurde. Hier sollten nun die intrinsischen Eigenschaften der Wirt-Gast-Komplexe zwischen der Pinzette **8b** und den Bipyridinium-Salzen $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$, $\mathbf{(D1')_2B^{2+}}$ und $\mathbf{(D2')_2B^{2+}}$ untersucht werden. Wegen der positiv geladenen Gäste lässt sich durch Gasphasenexperimente mittels 'Electrospray'-Ionisierungs-Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie (ESI-FT-ICR) leicht Einblick in diese intrinsischen Komplex-Eigenschaften gewinnen.

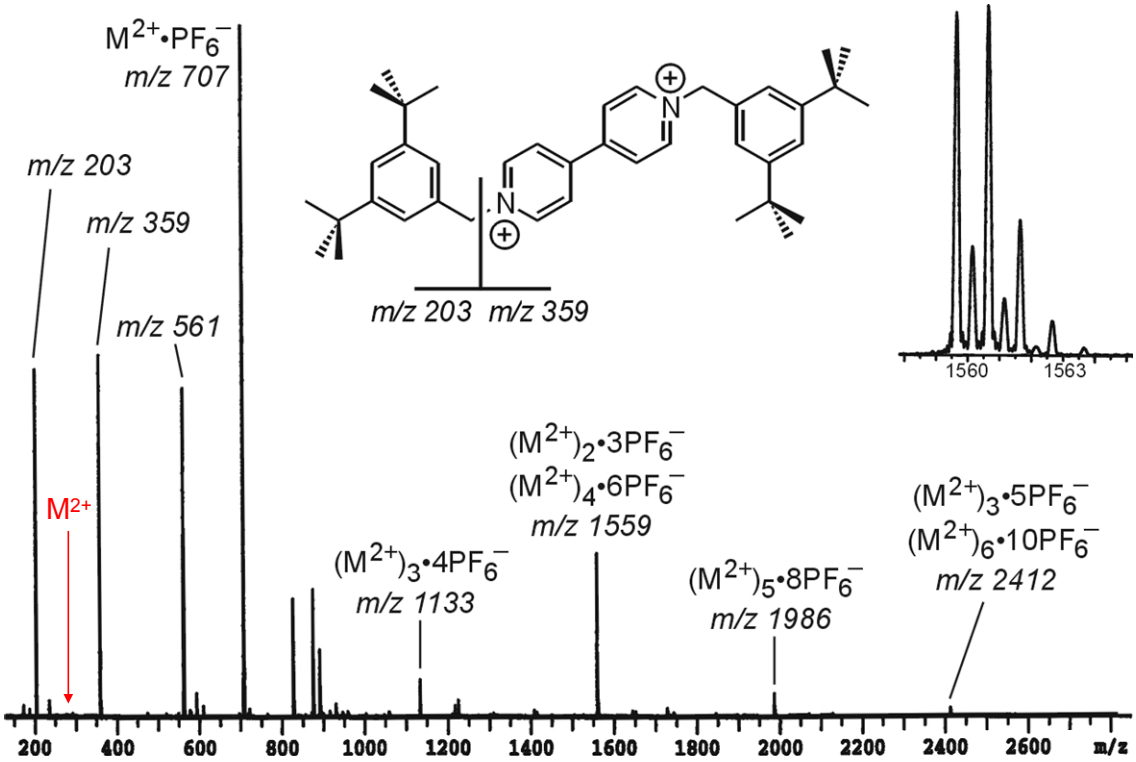


Abb. 2.86: Massenspektrum einer 50 µM methanolischen Lösung des Bipyridinium-Salzes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ nach Elektrospray-Ionisierung.

Die Elektrospray Ionisierung einer 50 µM methanolischen Lösung des Bipyridinium-Salzes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ liefert das Massenspektrum in Abbildung 2.86. Unabhängig von den Ionisierungsbedingungen wurden keine 'nackten' $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ Dikationen im Spektrum

beobachtet. Das ist in Übereinstimmung mit ersten BHLYP/TZP Dichtefunktionalrechnungen für die Modellverbindung in Abb. 2.87, die voraussagen, dass das Bipyridinium-Dikation intrinsisch instabil ist.

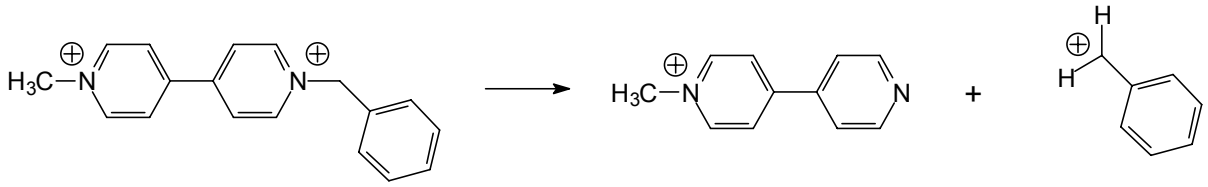


Abb. 2.87: Nach Dichtefunktionalrechnungen (BHLYP/TZP) ist die abgebildete Modellverbindung intrinsisch instabil (ΔH = - 5 kcal/mol).

Beim Übergang in die Gasphase beobachtet man drei verschiedene Verhaltensweisen, durch die sich das $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ stabilisiert. Zunächst wird die Bildung von einfach und doppelt geladenen Clustern der Zusammensetzung $(\mathbf{(D0)_2B^{2+}})_n(PF_6^-)_{2n-1}$ ($n \geq 1$) beziehungsweise $(\mathbf{(D0)_2B^{2+}})_n(PF_6^-)_{2n-2}$ ($n > 1$), in denen Anionen die Abstoßung der positiven Ladungen ausgleichen, beobachtet.

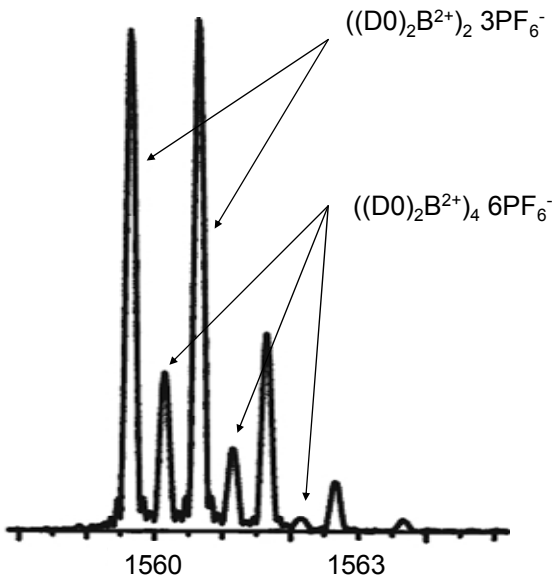


Abb. 2.88: Stabilisierung des Bipyridinium-Dikations durch die Bildung von einfach und doppelt geladenen Clustern im Massenbereich von 1558-1565 Massenzahlen.

Weiterhin erfolgt durch die Dissoziation des Moleküls eine Trennung der beiden Ladungen in zwei jeweils einfach geladene Fragmente bei m/z 359 und 203, In Abb. 2.89 sind die dritte

und vierte Möglichkeit dargestellt: Die Stabilisierung erfolgt hier durch Verlust eines Protons zu einfach geladenem [$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$–H^+] m/z 561 bzw. durch eine Einelektronen-Reduktion während der Ionisierung zu ebenfalls einfach geladenem [$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$+e^-] bei m/z 562. Diese beiden letzten Prozesse führen zu überlappenden Isotopenmustern, die durch die hohe Auflösung des FT-ICR-Massenspektrometers jedoch leicht getrennt sichtbar gemacht werden können

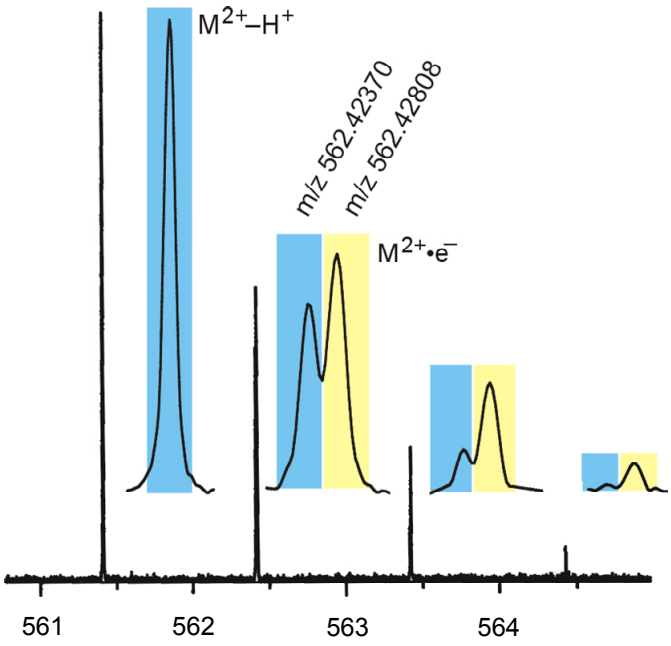


Abb. 2.89: Überlappendes Isotopenmuster im Massenspektrum welches aus der Stabilisierung des Dikations in der Gasphase durch Verlust eines Protons zu einfach geladenem [$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$–H^+] m/z 561 oder durch eine Einelektronen-Reduktion während der Ionisierung zu ebenfalls einfach geladenem [$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$+e^-] bei m/z 562 resultiert.

Diese Ergebnisse deuten schon auf einen nicht zu vernachlässigenden Umgebungseinfluss hin: Durch die Anwesenheit von Gegenionen ist $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ in Lösung stabil, während es wegen der starken intramolekularen Ladungsabstoßung nicht als ‘nacktes’ Dikation in der Gasphase detektierbar ist.

Nun wurde untersucht, welche Auswirkungen auf die Stabilität in der Gasphase die Zugabe der Pinzette **8b** hat. Bei Zugabe eines Äquivalents der Pinzette **8b** zur Lösung von $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ $(PF_6^-)_2$ ändert sich das Spektrum dramatisch (Abb. 2.90):

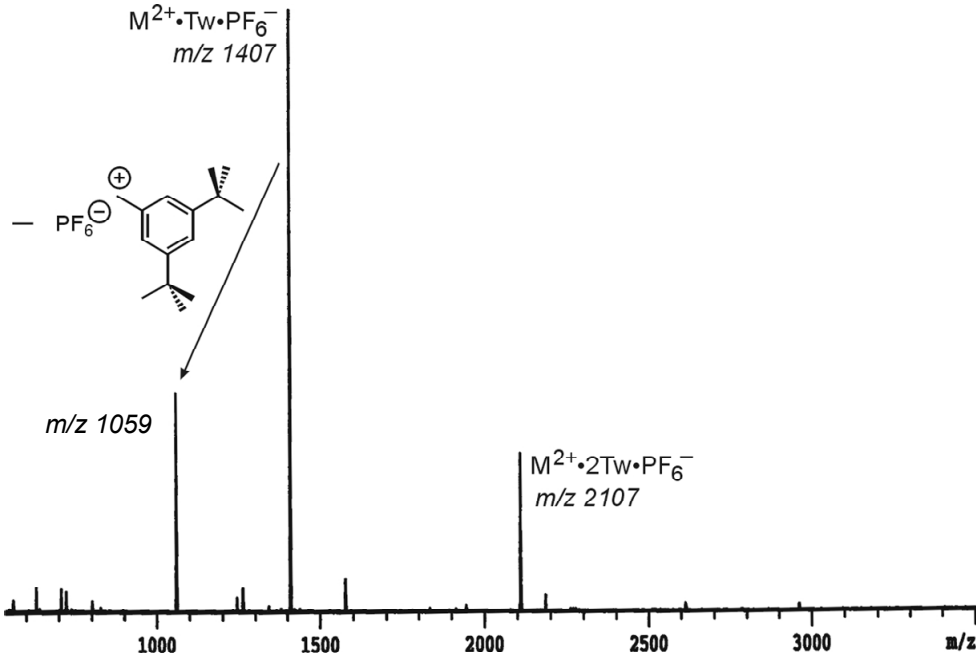


Abb. 2.90: Massenspektrum einer methanolischen Lösung; 1:1-Mischung des Viologens $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ $(PF_6^-)_2$ (50 µM) und der Pinzette **8b** (50 µM) nach Elektrospray-Ionisierung.

Anstelle der Clusterionen beobachtet man einen Komplex aus Pinzette **8b** und Bipyridinium-Salz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ bei m/z 1407, was die 1:1-Stöchiometrie in Lösung bestätigt (vgl. Kapitel 2.2.2). Weiterhin ist auch ein 2:1-Komplex zu erkennen, der vermutlich auf eine unspezifische Bindung einer zweiten Pinzette **8b** zurückzuführen ist. (Dieses Phänomen ergibt sich allerdings häufig in der Gasphase) Der Verlust eines Benzylkation/PF_6^--Ionenpaares führt zu einem Signal bei m/z 1059.

Vergrößert man den Bereich der Massenzahlen von 200-1400 (Abb. 2.91), so findet sich außerdem ein ziemlich intensives Signal für den doppelt geladenen Komplex $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$**@8b** bei m/z 631 mit Abständen von Δm = 0.5 Da zwischen den einzelnen Signalen des Isotopenmusters.

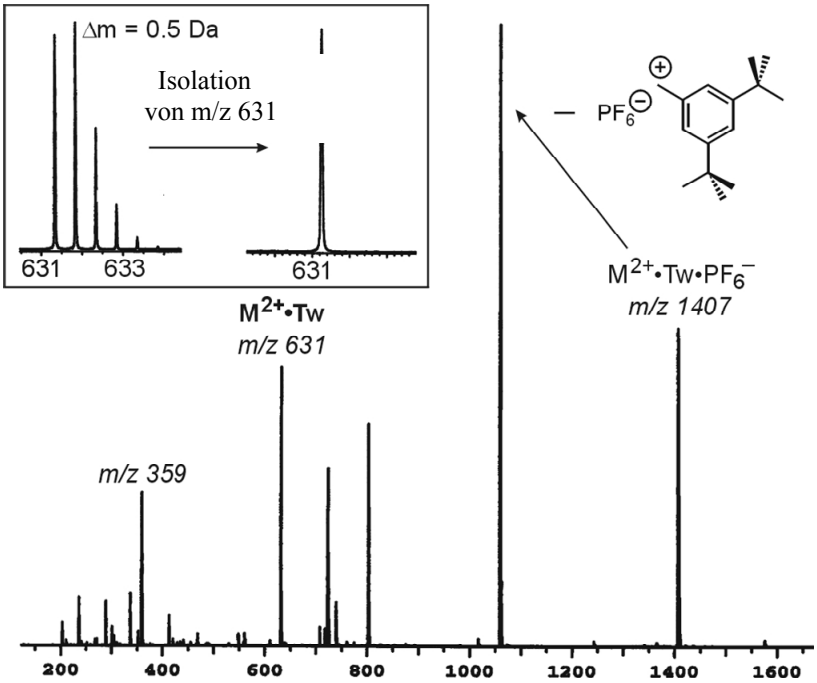


Abb. 2.91: In einem vergrößerten Ausschnitt von Abb. 2.91 ist der Komplex aus Pinzette **8b** und $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ bei m/z = 631 dargestellt. Der Ausschnitt zeigt das Isotopenmuster (Δm = 0.5 Da) des $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$@**8b** Pinzette-Gast-Komplexes vor und nach der Isolierung des monoisotopischen Ions, mit dem das MS/MS-Experiment durchgeführt wurde.

Die Komplexbildung mit der Pinzette **8b** sorgt also für eine signifikante Stabilisierung des Dikations durch Charge-Transfer-Wechselwirkung, die hilft, die Ladung zu verteilen und damit die repulsiven Effekte ausreichend zu reduzieren, um eine Fragmentierung von $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ zu verhindern.

Ein gänzlich anderes Verhalten wurde für die dendritisch substituierten Bipyridinium-Dikationen der ersten und zweiten Generation $\mathbf{(D1')_2B^{2+}}$ $(PF_6^-)_2$ und $\mathbf{(D2')_2B^{2+}}$ $(PF_6^-)_2$ gefunden.

Das vollständig desolvatisierte Dikation des dendritisch substituierten Bipyridinium-Salzes der ersten Generation $\mathbf{(D1')_2B^{2+}}$ konnte mit einigen Schwierigkeiten unter sehr milden Ionisierungsbedingungen erzeugt werden; 'nacktes' $\mathbf{(D2')_2B^{2+}}$ ließ sich dagegen auch unter 'härteren' Bedingungen leicht erhalten. Das deutet auf einen Trend zu stabileren Dikationen mit wachsender Dendrongröße hin. Trotzdem zeigen beide Verbindungen intensive 'Peaks' für die doppelt geladenen Komplexe mit der Pinzette **8b** (Abb. 2.92).

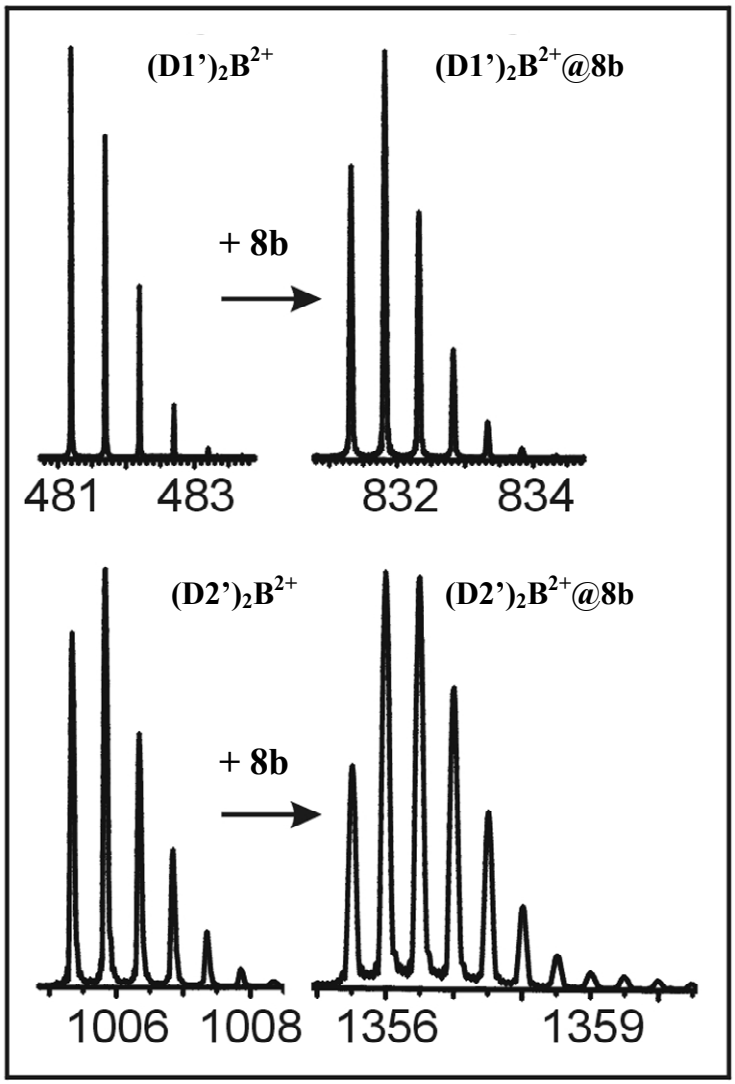


Abb. 2.92: Die Isotopenmuster der dendritisch substituierten Viologene **(D1')$_2$B^{2+}** und **(D2')$_2$B^{2+}** und der entsprechenden Pinzetten-Komplexe.

Für eine Analyse des Fragmentierungsverhaltens wurde monoisotopisches **(D0)$_2$B^{2+}@8b** in der FT-ICR-Zelle isoliert und einem Stoßexperiment mit Argon als Stoßgas unterzogen (Abb. 2.93).

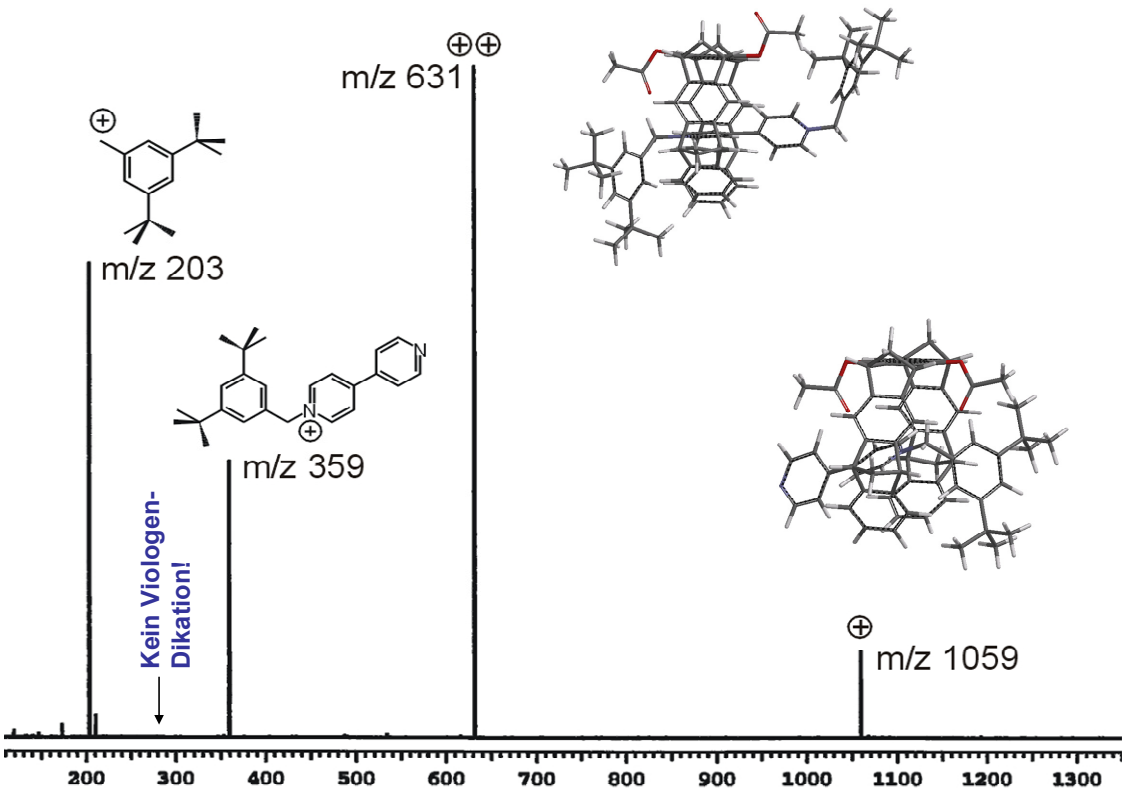


Abb. 2.93: Stoßinduzierter Zerfall (Collision-induced decomposition, CID) massenselektierter $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$@**8b**-Ionen. Es wird kein freies Viologendikation detektiert.

Wegen seiner intrinsischen Instabilität wird $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ nicht als Fragmentierungsprodukt gebildet. Statt dessen wird ein G0-Benzylkation (m/z 203) abgespalten, wobei ein einfach geladener Pinzette/Bipyridinium-Komplex bei m/z 1059 verbleibt, der anschließend durch Verlust der Pinzette das Bipyridiniumion bei m/z 359 bildet (die chemische Struktur dieses Ions ist in Abbildung 2.93 angedeutet). Als mechanistische Alternative für die Bildung der beiden Ionen bei m/z 203 und 359 kommt auch ein Verlust der Pinzette **8b** in Frage, auf den sofort der Zerfall des instabilen $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$-Dikations folgt. Ein Doppelresonanz-Experiment schafft hier jedoch Klarheit (Abb. 2.94).

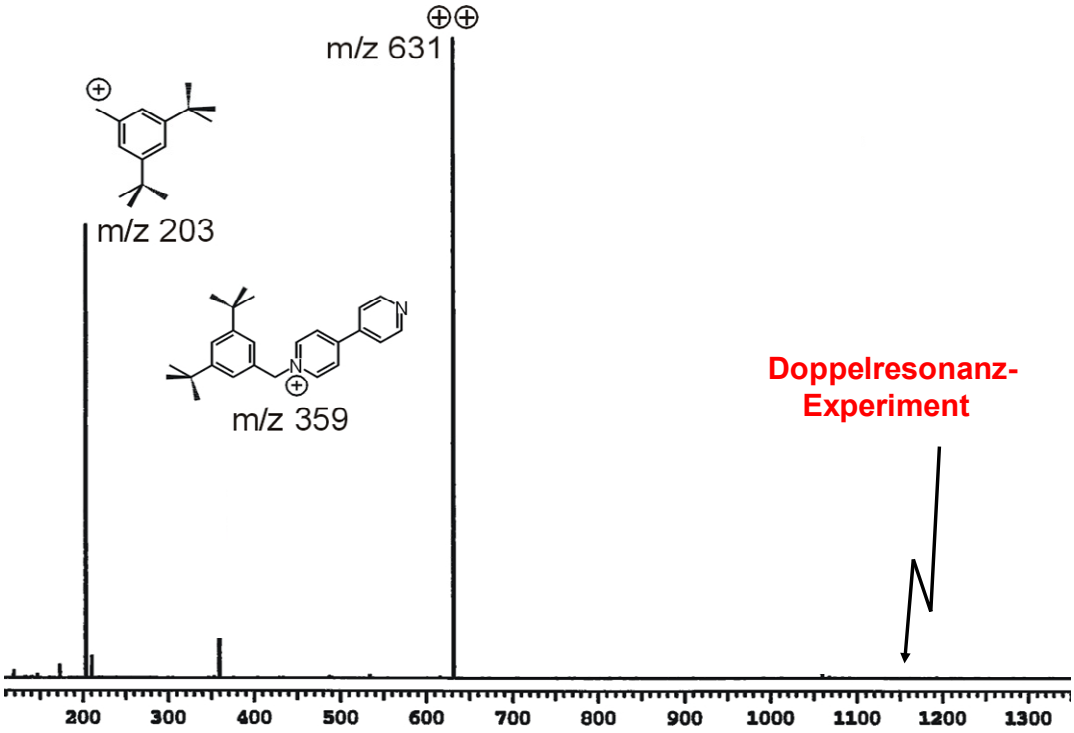


Abb. 2.94: Doppelresonanzexperiment mit massenselektiertem **(D0)$_2$B^{2+}@8b**, in dem das Fragment bei m/z 1059 während des gesamten Experiments aus der FT-ICR-Zelle entfernt wurde.

In diesem Experiment wird das Intermediat bei m/z 1059 – und mit ihm natürlich alle Folgefragmente – während der gesamten Dauer des Experiments aus der FT-ICR-Zelle entfernt. Die Intensität des Signals bei m/z 359 verschwindet fast völlig in diesem Experiment. Daher wird es fast vollständig über den oberen Reaktionsweg in Abb. 2.99 gebildet.

Das gleiche Verhalten wird für den Komplex **(D1')$_2$B^{2+}@8b** gefunden. Der einzige Unterschied ist, dass das Benzylkation Folgefragmentierungen eingeht, die zur Bildung von 2-Naphthylmethylionen bei m/z 141 führen. Ein entsprechendes Fragmentierungsmuster wird auch für 'nacktes' **(D1')$_2$B^{2+}** beobachtet.

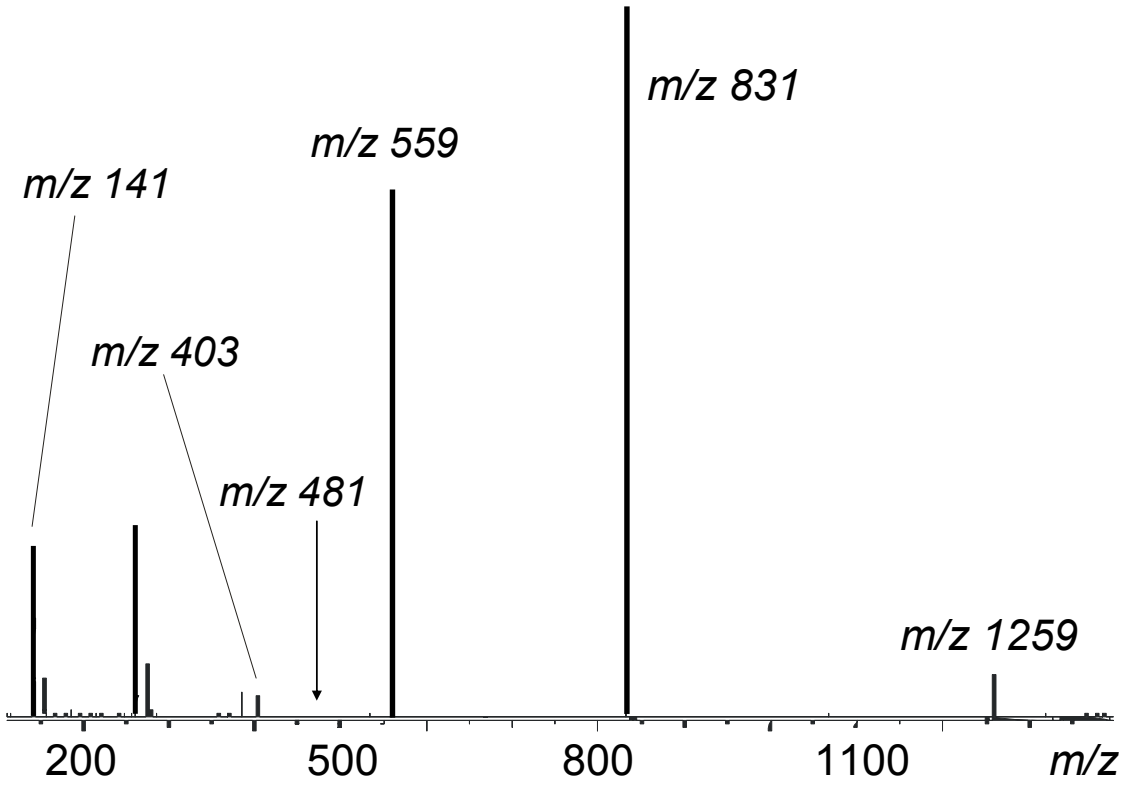


Abb. 2.95: Stoßinduzierter Zerfall (Collision-induced decomposition, CID) massenselektierter **(D1')$_2$B^{2+}@8b**-Ionen.

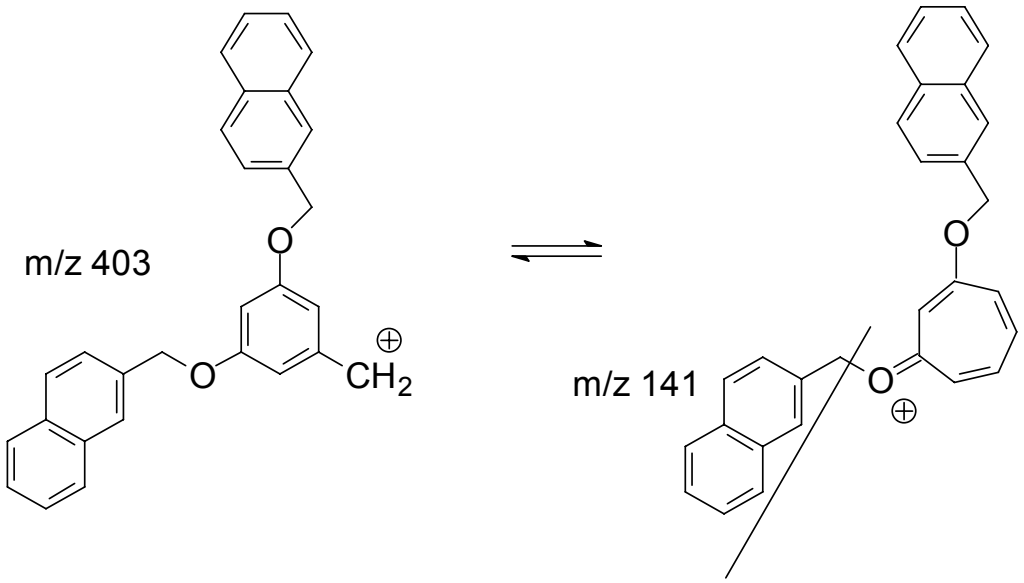


Abb. 2.96: Schema des Zerfalls des **(D1')$_2$B^{2+}**- Restes mit den zugehörigen detektierten Massenpeaks.

Dieses Reaktionsmuster – zuerst ein Benzylkation-Verlust gefolgt von der Dissoziation des verbleibenden Komplexes – kehrt sich für **(D2')$_2$B^{2+}@8b** völlig zu einem Verlust der Pinzette **8b** mit anschließender Fragmentierung des Viologen-Dikations um. Im Stoßexperiment zerfällt **(D2')$_2$B^{2+}@8b** zum „nackten" **(D2')$_2$B^{2+}**-Dikation bei m/z 1005, während das Produkt eines Verlusts eines G2-Benzylkations (m/z 1783) nicht beobachtet wird. Die Folgezerfälle von **(D2')$_2$B^{2+}** können bei m/z 1083 and 141 identifiziert werden und stimmen mit denen überein, die aus unabhängig erzeugtem 'nacktem' **(D2')$_2$B^{2+}** entstehen. Dieser bemerkenswerte Wandel in der Reaktivität kann auf den stabilisierenden Effekt zurückgeführt werden, den die größeren dendritischen Reste auf das Dikation ausüben. Während das Dikation mit der Größe des dendritischen Restes stabiler wird, nimmt die Bindungsenergie zur Pinzette **8b** durch den gleichen Effekt ab. Dies bestätigt den Trend der Abnahme der Stabilität der Komplexe in Lösung mit steigender Größe der dendritischen Reste. Diese Experimente bestätigen also den bemerkenswerten dendritischen Effekt auf die Stabilität der Dikationen.

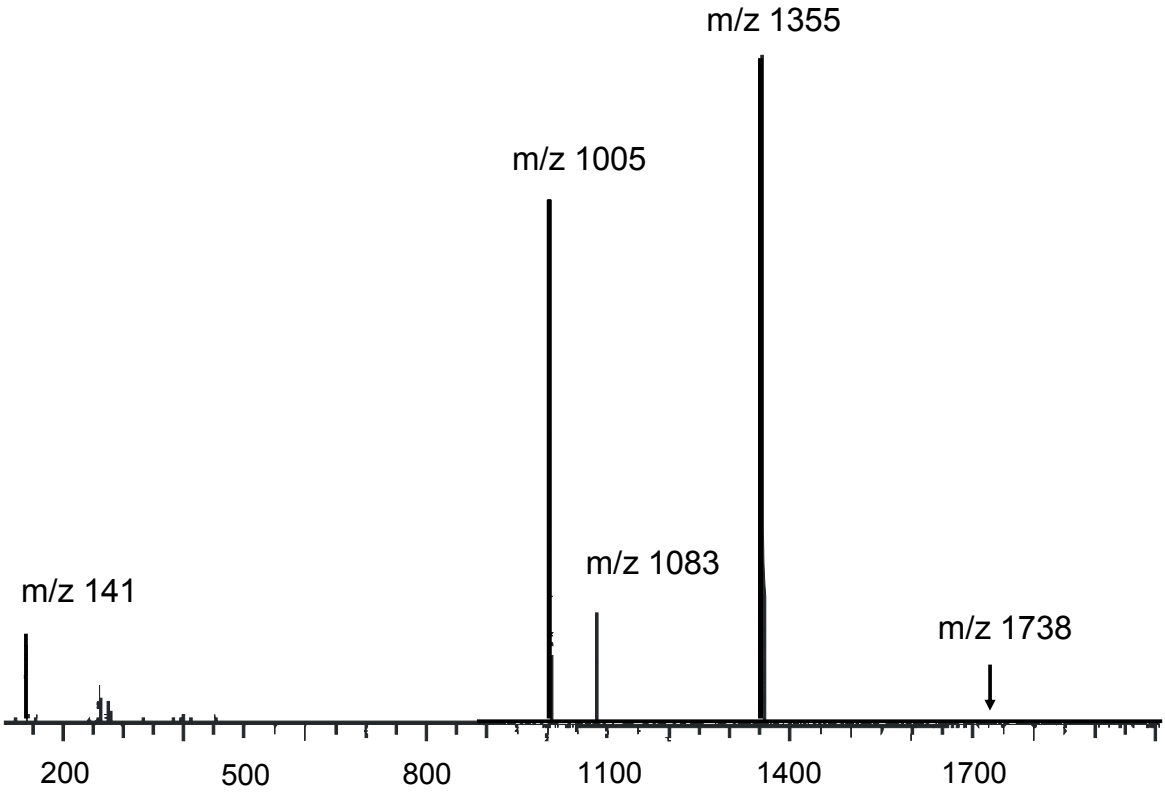


Abb. 2.97: Stoßinduzierter Zerfall (Collision-induced decomposition, CID) massenselektierter **(D2')$_2$B^{2+}@8b**-Ionen.

Das CID-Experiment mit **(D2')$_2$B^{2+}@8b** offenbart einen kompletten Wandel der Reaktivität. Der Verlust der Pinzette ist der Hauptreaktionsweg und erzeugt dikationisches **(D2')$_2$B^{2+}** bei m/z 1005. Die Strukturen in Abb. 2.98 zeigen einen Mechanismus, durch den dendritische Benzylkationen eine Folgefragmentierung bis zum 2-Naphthylmethylion bei m/z 141 eingehen können, ohne dass die Benzylkationen selbst im Spektrum sichtbar werden. Es wird kein Peak für den Wert m/z = 1738 detektiert, d.h. es kommt zu keiner Abspaltung eines dendritischen Restes vor dem Zerfall des Komplexes. Vielmehr wird zunächst der Komplex gespalten und dann zerfällt das **(D2')$_2$B^{2+}** weiter.

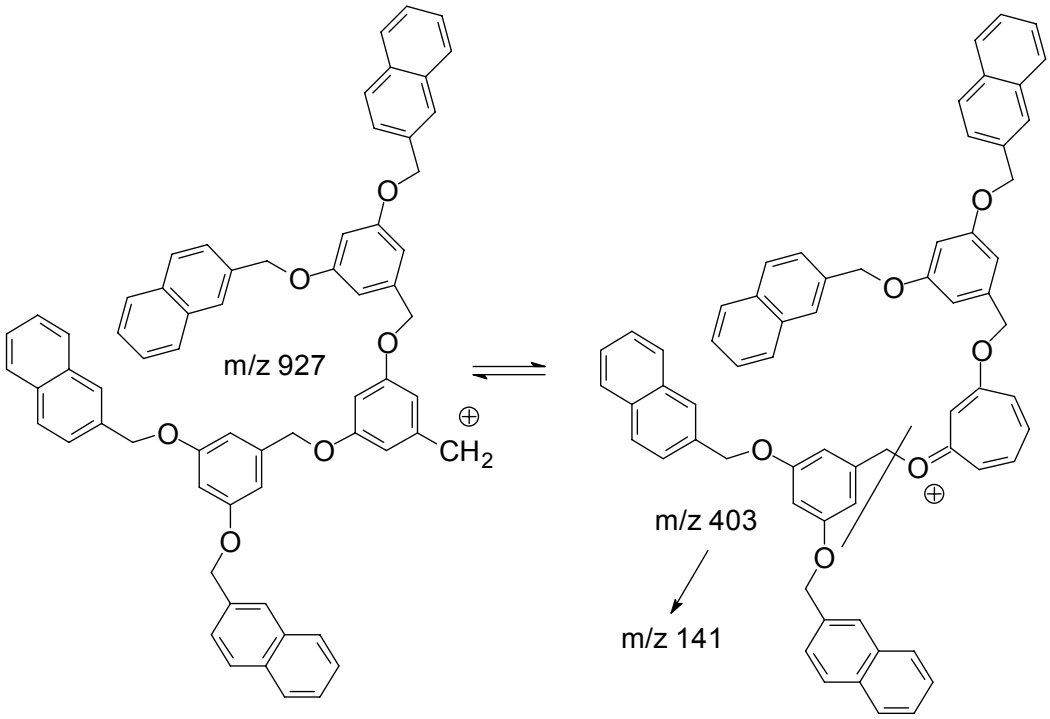


Abb. 2.98: Schema des Zerfalls des **(D1')$_2$B^{2+}**-Restes mit den zugehörigen Massenpeaks. Detektiert wird hier nur der Peak bei m/z = 141.

2.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Nach den Untersuchungen der Pinzette –Bipyridinium-Salz-Komplexe in Lösung konnte ihr Verhalten mittels Massenspektroskopie auch in der Gasphase untersucht werden.

Dabei hat sich gezeigt, dass die Pinzette **8b** auch in der Gasphase stabile 1:1-Komplexe mit den dendritischen Viologenen $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ bis $\mathbf{(D2')_2B^{2+}}$ bildet. Die Pinzette **8b** stabilisiert dabei den dikationischen Gast, der ansonsten als isoliertes Dikation in der Gasphase instabil ($\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$) oder schwer erzeugbar ($\mathbf{(D1')_2B^{2+}}$) ist, vermutlich durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen, wie dies auch in Lösung beobachtet wurde. Ein bemerkenswert klarer dendritischer Effekt auf die Fragmentierungen der Komplexe zeigt sich im Stoßexperiment. Die Fragmentierungsmuster verändern sich völlig von der Modellsubstanz $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ und dem dendritisch substituierten Bipyridinium-Salz der ersten Generation zu dem Bipyridinium-Salz mit dendritischen Resten der zweiten Generation.

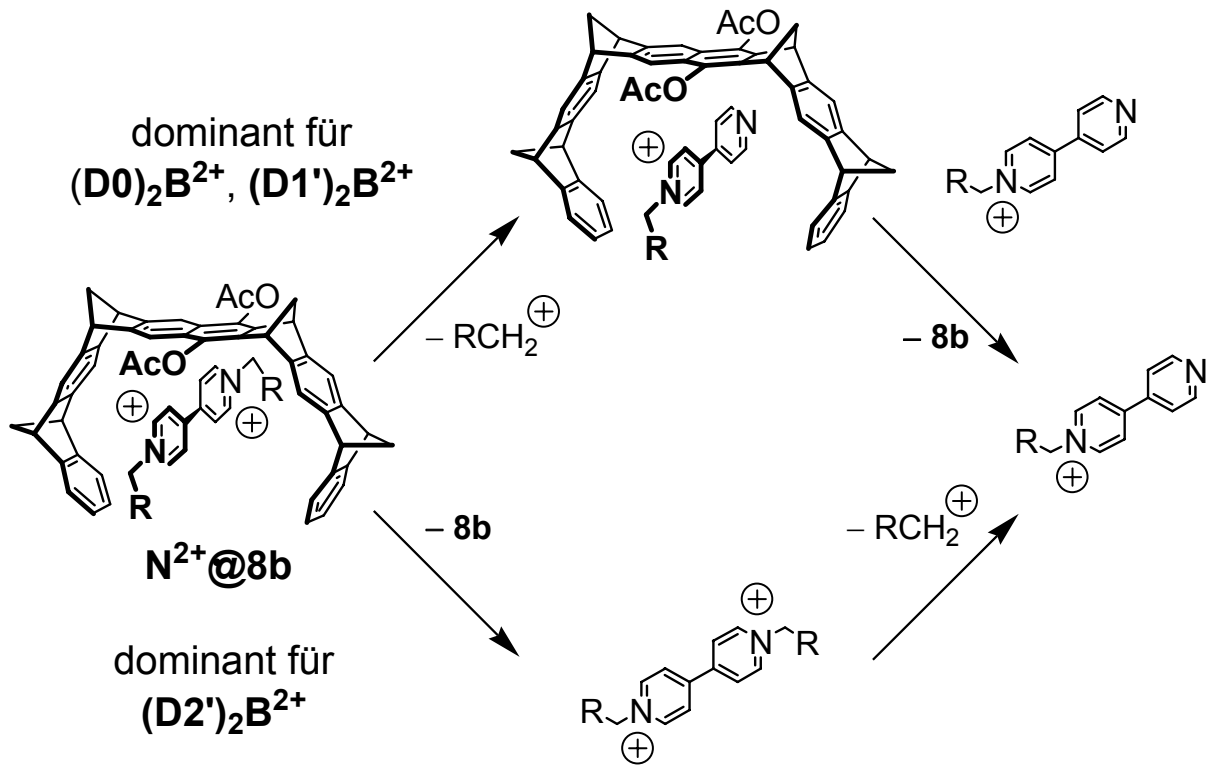


Abb. 2.99: Dominante Zerfallswege der Bipyridinium-Dikationen $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$, $\mathbf{(D1')_2B^{2+}}$ und $\mathbf{(D2')_2B^{2+}}$ in der Gasphase.

Im Komplex der Pinzette mit $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ wird zunächst nur die benzylische C-N-Bindung gebrochen, was ohne Dissoziation des Komplexes ausschließlich zur Bildung des Komplexes

der Pinzette **8b** mit dem monokationischen Rest führt (siehe oberer Reaktionsweg Abb. 2.99). Erst im Anschluss kommt es zur Dissoziation und zum weitern Zerfall. Im Gegensatz dazu zerfällt der Komplex aus **(D2')$_2$B^{2+}@8b** indem im ersten Schritt der Komplex dissoziiert und erst im zweiten Schritt die benzylische C-N-Bindung gespalten wird (siehe unterer Reaktionsweg Abb. 2.99). Im Falle des Komplexes mit dem Bipyridinium-Salz der ersten Generation **(D1')$_2$B^{2+}** werden beide Zerfallswege beobachtet, obwohl der größte Teil auch hier zunächst den Bindungsbruch und erst dann die Dissoziation erfährt.

Mit wachsender Größe stabilisieren dendritische Substituenten den Bipyridinium-Kern demnach in stärkerem Maße. Diese Beobachtung kann durch Kraftfeldrechnungen erklärt werden (Abbildung 2.100).

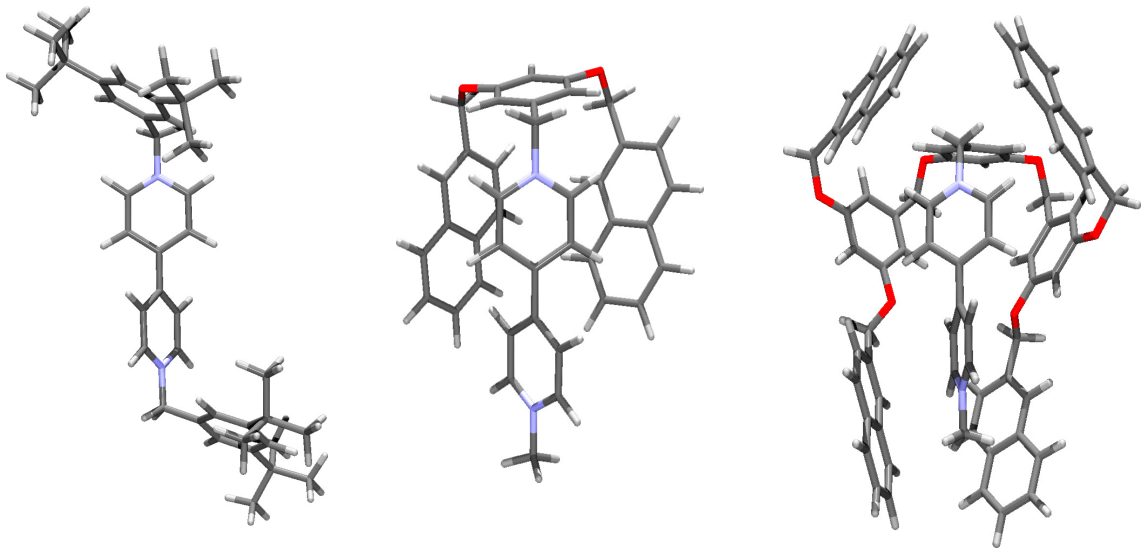


Abb. 2.100: Monte-Carlo-Simulation der Bipyridinium-Strukturen (MMFF94), Links: **(D0)$_2$B^{2+}**, Mitte: **D1'B^{2+}**, rechts: **D2'B^{2+}**.

Der dendritische Rest der zweiten Generation schließt das Bipyridinium-Dikation komplett durch Rückfaltung[170-173] der dendritischen 'Arme' ein, was zu einer 'intramolekularen Solvatisierung' und folglich zu einer Stabilisierung des Bipyridinium-Kerns führt. Der Bipyridinium-Kern ist dagegen durch die kleineren Dendron-Generationen weniger gut oder gar nicht umhüllt, was zu der beobachteten Instabilität von **(D0)$_2$B^{2+}** und **(D1')$_2$B^{2+}** führt. Diese Ergebnisse aus der Gasphase konnten in dieser Studie einen signifikanten Beitrag zum Verständnis von Umgebungseffekten auf nicht-kovalente Komplexe leisten. Sie bestätigt die Annahme, dass es in der Gasphase wie auch in Dichlormethan zu einer Rückfaltung der dendritischen Reste in Richtung des Bipyridinium-Kerns kommt, womit die abnehmende Komplexstabilität mit ansteigender Größe der dendritischen Reste erklärt werden kann.

2.4 Die Pinzette **8b** als Enzymmimetikum

2.4.1 Menschutkinreaktion

Als Menschutkinreaktion bezeichnet man ganz allgemein Reaktionen von Pyridin bzw. Pyrazin und ihren Derivaten mit Alkylhalogeniden. Dabei bildet sich ein quartäres Stickstoffatom aus, was diese Reaktion für unsere Untersuchungen höchst interessant macht.
Wie schon in der Einleitung beschrieben, werden kationische elektronenarme aromatische Substrate aufgrund der auftretenden π–π und Kation-π-Wechselwirkungen durch die Pinzette **8b** wesentlich besser stabilisiert als ihre ungeladenen Pendants.
Um eine Reaktion zu beschleunigen, muss, wie schon bekannt, der Übergangszustand wesentlich besser stabilisiert werden als die Edukte und die Produkte. Daher wurde im Folgenden die Menschutkinreaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** in Chloroform als Modellreaktion für das enzymmimetische Verhalten der Pinzette **8b** untersucht, da bekannt war, dass 4-Cyanpyridin **14** nur einen schwachen Komplex mit der Pinzette **8b** ausbildet. Die Assoziationskonstante für den Komplex der Acetatpinzette **8b** mit 4-Cyanpyridin **14**@**8b** beträgt $K_a = 18\ M^{-1}$. [73]

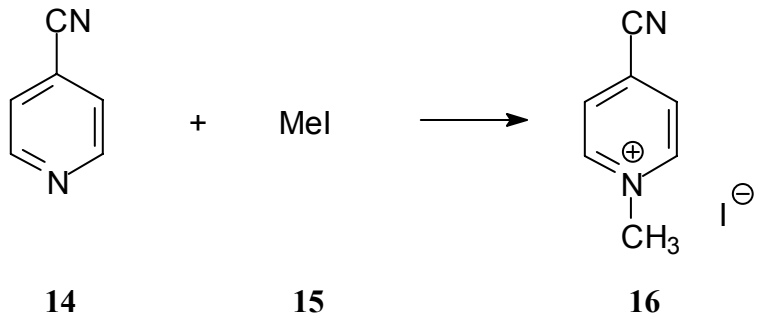


Abb. 2.101: Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** zu *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **16**.

Für den Übergangszustand, der schon eine partielle Ladung am Pyridin-Stickstoffatom trägt, erwartet man eine stärkere Bindung an die Pinzette, so dass dieser auch eine stärkere Stabilisierung erfahren sollte als das Edukt. Allerdings sollte in diesem Fall das Produkt mit der voll ausgebildeten Ladung am Stickstoffatom den stabileren Wirt-Gast-Komplex mit der Pinzette **8b** ausbilden, so dass für die Reaktion die schon erwähnte Produktinhibierung zu erwarten ist. Die Pinzette bewirkt sicherlich eine Beschleunigung der Reaktion, aber sie wirkt noch nicht als ein echter Katalysator.

In dieser Arbeit gab es zwei Aufgaben, zum einen die Größe der Übergangszustandsstabilisierung zu ermitteln und zum anderen das reaktive System so zu modifizieren, dass die Pinzette als echter Katalysator wirkt.

2.4.1.1 Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** in Chloroform

Um den Einfluss der Pinzette **8b** auf die Reaktion bzw. auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu untersuchen, muss zunächst die Reaktion in Abwesenheit der Pinzette **8b** kinetisch verfolgt werden. Die Messung dieses Systems in Chloroform bei Raumtemperatur war bereits mittels NMR-Spektroskopie durchgeführt worden.[73] Dabei wurde, um sich die kinetische Auswertung nach dem Gesetz pseudo-erster Ordnung zunutze zu machen, das 4-Cyanpyridin **14** mit einer Konzentration von $8.52 \cdot 10^{-1}$ M in 26-fachem molaren Überschuss im Bezug auf das Methyliodid **15** mit einer Konzentration von $3.23 \cdot 10^{-2}$ M in $CDCl_3$ vorgelegt. Nun wurde die Abnahme des Methyliodids **15** in Abhängigkeit von der Zeit NMR-spektroskopisch verfolgt. Es ergab sich eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = 4.2 \cdot 10^{-7}$ $M^{-1}s^{-1}$ für die Reaktion zweiter Ordnung. Die Reaktion hat also eine Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ von 532 h. Weiterhin war zu beobachten, dass das Produkt **16** aufgrund seiner schlechten Löslichkeit vollständig in Chloroform ausfiel.

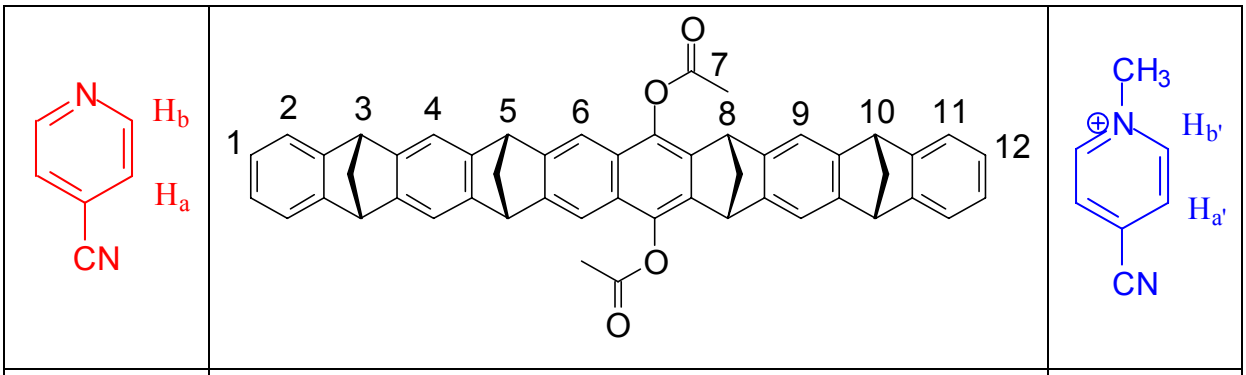
Als nächstes wurde das System in Anwesenheit der Pinzette **8b** untersucht. Dabei wurde die Pinzette **8b** mit dem Substrat **14** in verschiedenen Wirt-Gast-Verhältnissen in $CDCl_3$ bei Raumtemperatur vorgelegt und mit Methyliodid **15** als Überschusskomponente versetzt. Unabhängig von einer kinetischen Auswertung konnte sehr schnell beobachtet werden, dass die Reaktion deutlich beschleunigt wird in Anwesenheit der Pinzette **8b**, da die Reaktion bereits nach wenigen Stunden eine deutliche Abnahme des Cyanpyridins **14** und die Bildung von Produkt **16** zeigt. Weiterhin wurde beobachtet, dass das Produkt **16** nicht mehr ausfiel sondern durch die Anwesenheit der Pinzette **8b** als Lösungsvermittler komplett in Lösung gebracht werden konnte, was auf einen sehr stabilen Komplex **16@8b** hindeutet. Die Assoziationskonstante für diesen Produkt-Komplex **16@8b** wurde zu $K_a = 55000$ M^{-1} abgeschätzt. [73]

In Tabelle 2.20 sind alle Experimente, die in Anwesenheit der Pinzette **8b** durchgeführt wurden, mit den Ausgangskonzentrationen zusammenfassend dargestellt. Dabei wurde die Konzentration der Pinzette **8b** bei allen Messungen konstant gehalten, lediglich die Konzentration des Cyanpyridins **14** und der Überschusskomponente MeI **15** wurden variiert.

Tabelle 2.20: Durchgeführte Experimente zur kinetischen Untersuchung der Reaktion von **14** und **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C.

Experiment	[**8b**]/mol/L	[**14**]/mol/L	[**15**]/mol/L	Verhältnis Wirt /Gast
1	0.0125	0.022	0.3025	1:1.8
2	0.0127	0.044	0.3175	1:3.5
3	0.0125	0.044	0.8414	1:3.5
4	0.0125	0.071	0.8168	1:5.7
5	0.0124	0.088	0.7582	1:7.1
6	0.0124	0.111	1.1789	1:9
7	0.0126	0.121	0.1716	1:9.6
8	0.0126	0.122	2.5000	1:9.6

Die Abnahme der Edukte **14** und **15** bzw. die Zunahme des Produktes **16** während der Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt. In Abb. 2.102 sind die Spektren des Experimentes 1 in Abhängigkeit von der Zeit für den gesamten Verlauf der Reaktion dargestellt.



14	8b	16

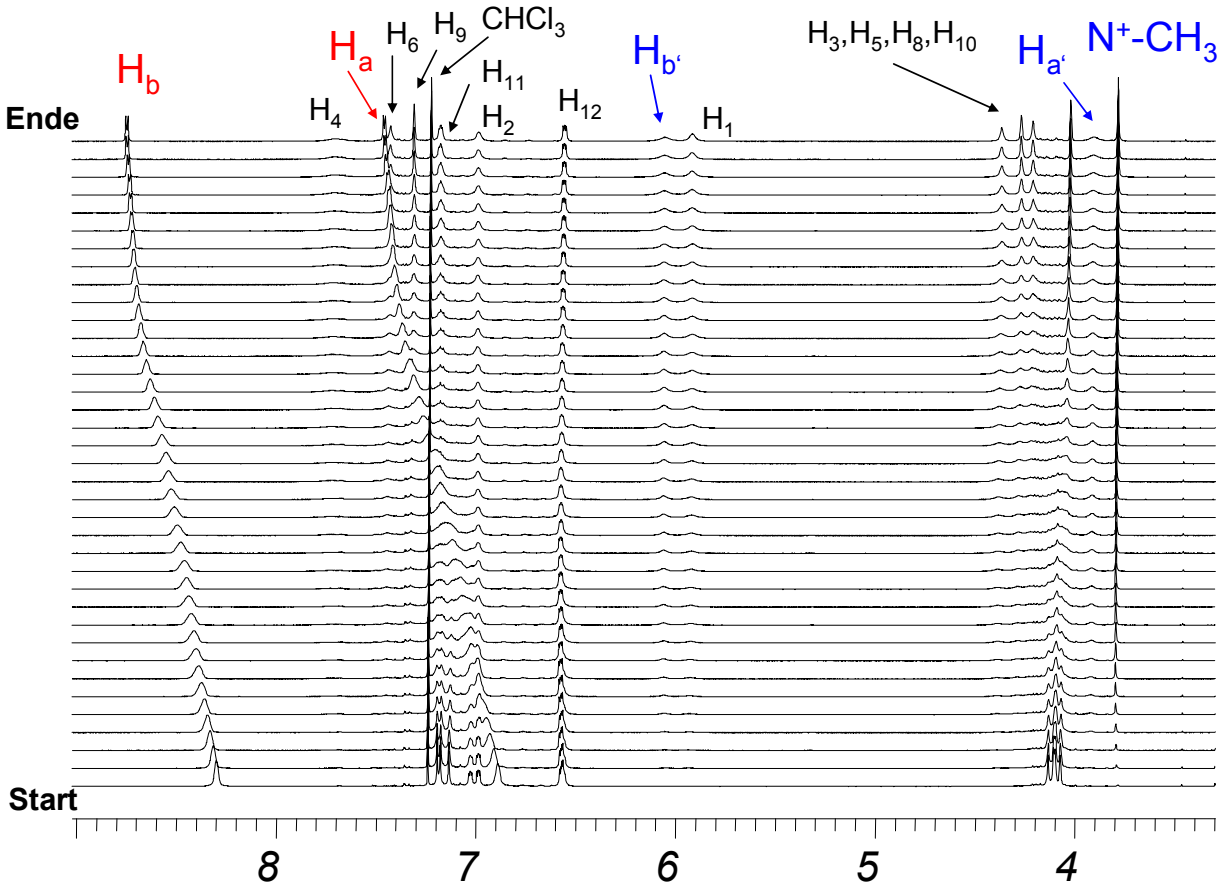


Abb. 2.102: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von Cyanpyridin **14** (rot) mit Methyliodid **15** zu *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** (blau) in $CDCl_3$ über den gesamten Zeitverlauf der Reaktion.

Im Spektrum sind die Signale H_a und H_b des Eduktes **14** zu erkennen, die den Mittelwert aus komplexiertem und freiem Gast **14** darstellen, da die Dissoziation/Assoziation schnell bezüglich der NMR-Zeitskala abläuft. Daher ergibt dieses Signal die Gesamtkonzentration des Eduktes **14** zu jeder bestimmten Zeit. Das Signal bei 3.8 ppm wird der N^+CH_3-Gruppe des

Produkts **16** zugeordnet. Da das unkomplexierte Produkt **16** nicht löslich ist, wird dieses Signal allein dem komplexierten Produkt **16@8b** zugeordnet und da sich während der Reaktion kein Niederschlag bildet, wird angenommen, dass kein freies Produkt **16** vorliegt. Die Verschiebungen der Pinzettensignale bei zunehmender Reaktionszeit sind typisch für die Ausbildung eines stabilen Komplexes **16@8b**.

Zur exakten Bestimmung der Beschleunigung der Reaktion durch die Pinzette **8b**, muss zunächst ein Kinetikschema entwickelt werden, das alle Teilreaktionen, die in Anwesenheit der Pinzette **8b** stattfinden, berücksichtigt. In Abb. 2.103 ist dieses Schema dargestellt.

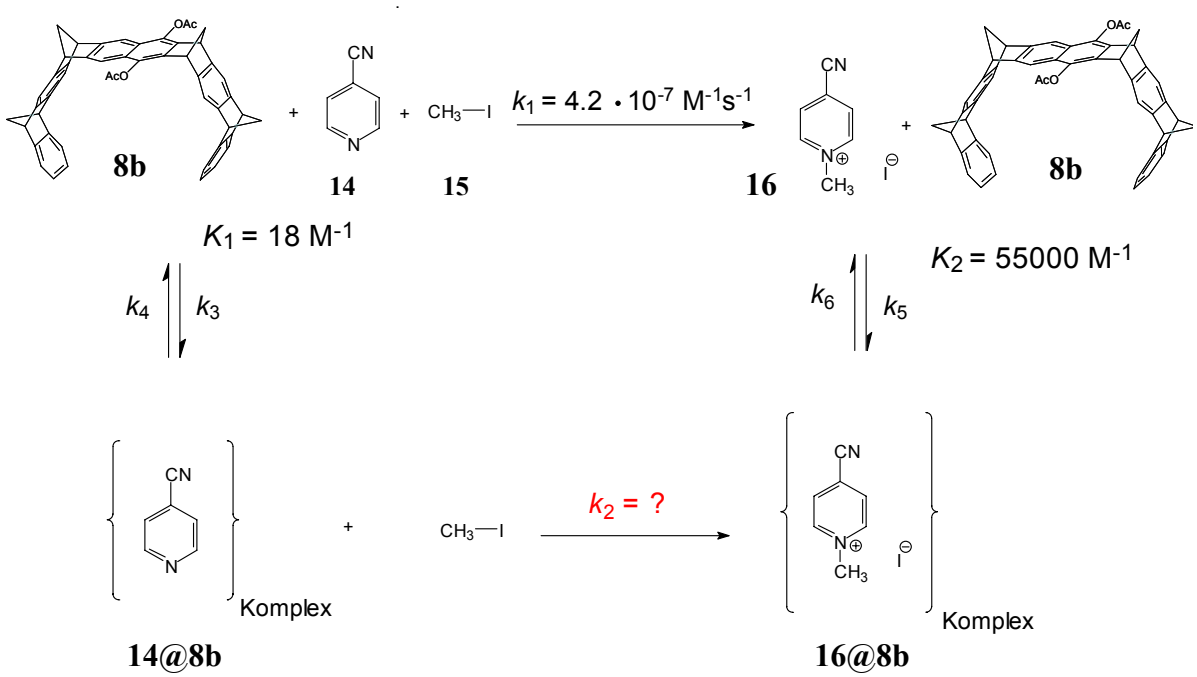


Abb. 2.103: Kinetikschema der Menschutkin-Reaktion von **14** mit **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b**.

Es beinhaltet die unkatalysierte Reaktion, in der das Methyliodid **15** und das 4-Cyanpyridin **14** außerhalb der Kavität der Pinzette **8b** miteinander reagieren. Die Kinetik dieser Teilreaktion ist bekannt und somit auch die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 4.2 \cdot 10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$ für diese Reaktion. Weiterhin sind die Komplexbildungsprozesse der Pinzette **8b** mit dem Substrat **14** und dem Produkt **16** enthalten. Die Stabilität dieser Komplexe konnte ebenfalls unabhängig bestimmt werden und gibt daher einen Anhaltspunkt dafür, wie schnell ein Komplex gebildet bzw. wieder aufgelöst wird, da die Assoziationskonstante K_1 bzw. K_2 das Verhältnis von Hin- zu Rückreaktion, also k_3/k_4 bzw. k_5/k_6 wiedergibt. Der Pinzette-Substrat-

Komplex **14@8b** ist mit einer Assoziationskonstante von K_a = 18 M^{-1} relativ instabil, was einer enzymkatalysierten Reaktion entgegen kommt, da ja der Übergangszustand möglichst gut stabilisiert werden soll und nicht das Substrat oder Produkt. Das Produkt **16** bildet hier allerdings einen sehr stabilen Komplex mit der Pinzette **8b** (K_a = 55000 M^{-1}) aus. Daher kommt es zwangsläufig zu einer Produktinhibierung und die Pinzette **8b** steht nicht für weitere Katalysezyklen zur Verfügung. In den ersten Untersuchungen wurde diese Inhibierung in Kauf genommen, aber es gab eine Möglichkeit diese zu umgehen, was in Kapitel 2.4.1.2 noch genauer erläutert wird.

Die Geschwindigkeitskonstante k_2 für die Reaktion des Cyanpyridins **14** mit dem MeI **15** in der Kavität der Pinzette **8b** ist unbekannt und kann durch kinetische Messungen nicht direkt bestimmt werden. Mit Hilfe des Computer-Kinetik-Modellierungsprogrammes namens Kintecus [174, 175] konnten allerdings die experimentell ermittelten Konzentrations-Zeitverläufe der beteiligten Substanzen an das Kinetikschema mit den bekannten Daten k_1, K_1 und K_2 und angepasst werden, und somit Werte für k_2 ermittelt werden.

Um eine gute Anpassung an die experimentellen Daten zu erhalten, müssen die Konzentrationen der verschiedenen Komponenten im Reaktionsschema möglichst exakt bestimmt werden. Betrachtet man die erhaltenen Spektren (vgl. Abb. 2.102), so wird schnell deutlich, dass nicht alle Konzentrationen ohne weiteres direkt abgelesen werden können. Das vermeintliche Gastsignal entspricht nämlich weder dem freien Gast **14** noch dem komplexierten Gast **14@8b**. Bei Raumtemperatur ist es ein Mittelwertsignal, da der Assoziations-Dissoziations-Prozess schnell gegenüber der NMR-Zeitskala abläuft. Also entspricht das Integral des Signals der Gesamtmenge an Substrat **14** zu einer bestimmten Zeit.

In der folgenden Tabelle sind die aus den Spektren ermittelten Konzentrationen $[S]_t$ und $[P]_t$ und die erhaltenen von der Zeit abhängigen $\Delta\delta_{obs}$-Werte für das Experiment 1 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.21: Die für das Experiment 1 ermittelten Gesamtkonzentrationen von **14** und **16** und die δ_{obs} bzw. die $\Delta\delta_{obs}$ – Werte des Substrates in Abhängigkeit von der Zeit.

Zeit	δ_{obs} (S)	$\Delta\delta_{obs}$ (S)	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			2.221	0
360	8.301	0.496	2.208	0.137
703	8.315	0.482	2.140	0.818
1089	8.330	0.467	2.098	1.234
1475	8.345	0.452	2.057	1.649
1861	8.361	0.435	2.015	2.062
2247	8.376	0.421	1.978	2.429
2633	8.389	0.407	1.941	2.801
3019	8.403	0.393	1.908	3.138
3405	8.417	0.380	1.876	3.450
3791	8.432	0.365	1.845	3.766
4177	8.444	0.353	1.820	4.016
4563	8.455	0.342	1.796	4.258
4949	8.465	0.331	1.765	4.559
5635	8.484	0.313	1.725	4.963
6321	8.503	0.294	1.684	5.373
7007	8.517	0.279	1.648	5.732
7693	8.533	0.264	1.622	5.999
8379	8.546	0.251	1.592	6.293
9065	8.559	0.238	1.569	6.525
10351	8.583	0.214	1.520	7.013
11637	8.604	0.193	1.484	7.369
12923	8.620	0.176	1.443	7.781
14809	8.643	0.154	1.403	8.188
16695	8.662	0.135	1.366	8.555
18581	8.678	0.119	1.337	8.839
20467	8.691	0.105	1.306	9.155
22353	8.701	0.095	1.292	9.297
24239	8.711	0.086	1.267	9.542
26125	8.718	0.078	1.254	9.674
28011	8.729	0.068	1.235	9.868
29897	8.736	0.061	1.226	9.954

31783	8.741	0.055	1.211	10.100
33669	8.746	0.051	1.202	10.192
37355	8.751	0.046	1.195	10.269
41041	8.758	0.039	1.179	10.422
44727	8.763	0.033	1.158	10.637
48413	8.767	0.029	1.150	10.711

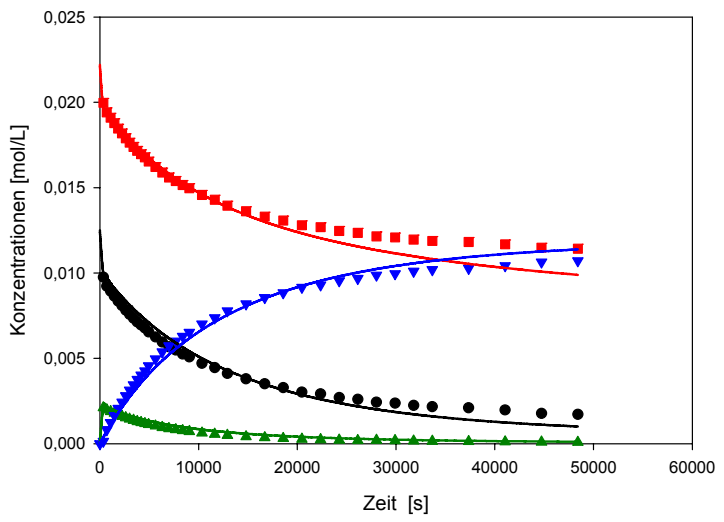
Wie viel davon komplexiert ist ([RS]) und wie viel frei vorliegt ([S]), lässt sich allerdings mit Hilfe der beobachteten chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{obs}$ und der maximal komplex-induzierten chemischen Verschiebung $\Delta\delta_{max}$ = 4.2 ppm berechnen.

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_{obs}}{\Delta\delta_{max}} \tag{6}$$

Kennt man den komplexierten Anteil [RS], so lässt sich der unkomplexierte [S] leicht berechnen. Das Signal des Produktes **16** im Spektrum kann direkt der Konzentration des komplexierten Produktes **16@8b** zugeordnet werden, da das unkomplexierte Produkt **16** ausfallen würde. Der Anteil der Pinzette **8b** in komplexierter Form kann nun berechnet werden, indem man von der konstant bleibenden Gesamtkonzentration $[R]_0$ die Konzentrationen des im Komplex vorliegenden Substrates [RS] und des im Komplex vorliegenden Produktes [RP] abzieht.

$$[R] = [R]_0 - [RP] - [RS] \tag{20}$$

Basierend auf diesen Annahmen konnten die Konzentrations-Zeit-Verläufe des freien Substrates [S], des Substrates im Komplex [RS], der freien Pinzette [R] und des im Komplex vorliegenden Produkt [RP] mittels Kintecus[174, 175] an das Kinetik-Schema angepasst werden. In Abb. 2.104 ist die Anpassung der experimentellen Daten für den Versuch 1 an das Kinetikschema durch das Computer-Kinetik-Simulationsprogramm Kintecus[174, 175] (durchgezogene Linien) an die experimentellen Konzentrations-Zeit-Verläufe (Symbole) exemplarisch dargestellt.



$k_2 = 1.57 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

Abb. 2.104: Experimentelle (Symbol) und simulierte (durchgezogene Linie) Konzentrations-Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies bei der Reaktion (Experiment 1) von 4-Cyanpyridin **14** mit MeI **15** zu *N*-Methylcyanpyridin **16** in Gegenwart der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Man erkennt, dass ein Großteil des Cyanpyridins **14** in freier Form (rot) und nur ein kleiner Teil im Komplex mit der Pinzette **14@8b** (grün) vorliegt. Bei fortschreitender Reaktion nimmt die Konzentration der freien Pinzette **8b** (schwarz) ab, da sich der stabile Produkt-Komplex **16@8b** (blau) bildet. Die Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Daten zeigt allerdings leichte Abweichungen.

Die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für diese kinetische Untersuchung des Experimentes 1 wurde mittels Kintecus zu $k_2 = 1.57 \cdot 10^{-3}$ $M^{-1}s^{-1}$ berechnet. Setzt man nun die Geschwindigkeitskonstante der unkatalysierten Reaktion ohne Pinzette **8b** zu der in der Pinzette **8b** ablaufenden Reaktion ins Verhältnis, so erhält man den Beschleunigungsfaktor für die Reaktion. Für Experiment 1 ergibt sich dieser zu $k_2/k_1 = 3740$.

Alle weiteren Experimente aus Tabelle 2.20 wurden analog ausgewertet und die erhaltenen Daten sind in Tabelle 2.22 zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2.22: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und die resultierenden Beschleunigungsfaktoren für die Reaktion von **14** und **15** in der Kavität der Pinzette **8b.**

Experiment	k_2 / 10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$	Beschleunigung
1	1.57	3740
2	1.93	4600
3	0.81	1930
4	1.05	2500
5	1.13	2690
6	0.98	2330
7	1.11	2640
8	1.54	3670
Mittelwert	1.27 ± 0.38	3010 ± 900

Die ermittelten Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 liegen alle im Bereich zwischen 1 - 2 · 10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$. Der Mittelwert ergibt sich zu 1.27 ± 0.38 $M^{-1}s^{-1}$. Also wird die Menschutkinreaktion durch die Pinzette **8b** um einen Faktor von 3.0 ± 0.9 · 10^3 beschleunigt.
Um die Güte dieser ermittelten Geschwindigkeitskonstante zu ermitteln, wurden die Daten des Experimentes 1 freundlicherweise von Prof. G. von Kiedrowski mit einem alternativen Kinetik-Simulationsprogramm namens „SimFit“[176] ausgewertet. Dabei wurden aber nicht alle experimentellen Daten verwendet, sondern lediglich die Werte für die Produktbildung, da diese, wie schon beschrieben, direkt aus den Spektren zugänglich waren. Weiterhin wurde für [R] ein kleiner Einwaagefehler zugelassen und die Startkonzentration mitoptimiert.
Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung der ermittelten Werte für k_2. Mit „SimFit“[176] wurde ein Wert von 1.53 10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$ für die Reaktion in der Kavität der Pinzette und damit ein Beschleunigungsfaktor von 3640 ermittelt. In Abbildung 2.105 a) ist der erhaltene Fit für die Konzentration von [RP] an die experimentellen Daten dargestellt. Die Abweichungen des Fits von den experimentellen Daten werden von dem Programm SimFit in einem separaten Fenster dargestellt (Abb. 2.105 b).

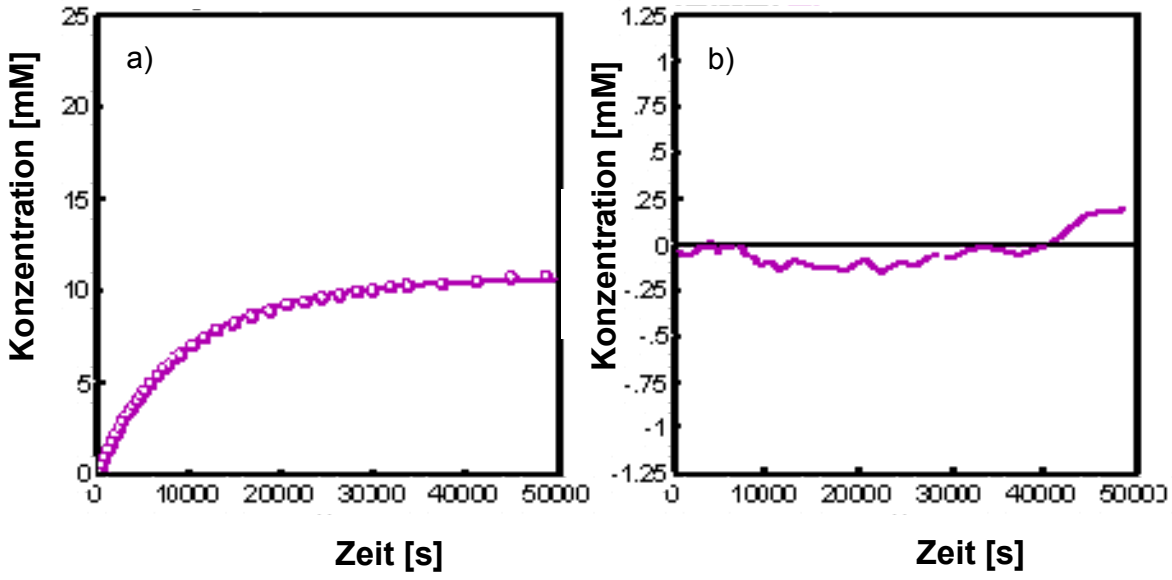


Abb. 2.105: Anpassung der experimentellen Daten für die Konzentration des komplexierten Produktes **16@8b** mittels SimFit[176] an das Kinetikschema der Reaktion (Experiment 1) von 4-Cyanpyridin **14** mit MeI **15** zu *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** in Gegenwart der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Mit dem Programm „SimFit“ kann man neben den kinetischen Daten, die man aus der Anpassung der Konzentrationsänderung während der Reaktion erhält, auch thermodynamische Informationen über die Komplexbildung erlangen, die sonst aus unabhängigen Titrationsexperimenten ermittelt werden müssen. Hier wurde die Veränderung der experimentell ermittelten komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{obs}$ von H_b während der Reaktion ebenfalls verfolgt und mit „SimFit“ angepasst. [176]

Neben der Geschwindigkeitskonstante k_2 konnte somit aus der kinetischen Messung durch Anpassung auch direkt der $\Delta\delta_{max}$-Wert = 4.8 ppm für die Verschiebung der Protonen H_b (siehe Abb. 2.102) ermittelt werden. In Abbildung 2.106 sind a) der Fit und b) die Abweichungen der angepassten von den experimentellen Daten dargestellt.

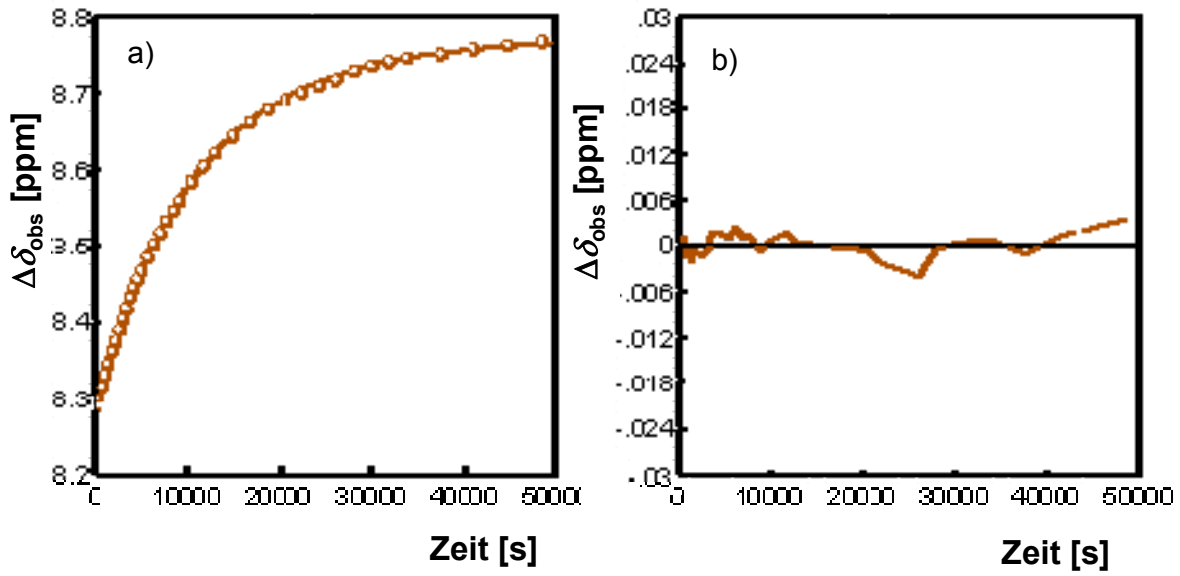


Abb. 2.106: Anpassung der experimentellen Daten für die beobachtete chemische Verschiebung des Protons H_b des komplexierten Substrates **14@8b** mittels SimFit an das Kinetikschema der Reaktion (Experiment 1) von 4-Cyanpyridin **14** mit MeI **15** zu *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** in Gegenwart der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Im Vergleich zu dem unabhängig durch die Titration ermittelten Wert von $\Delta\delta_{max}$ = 4.2 ppm ist der mit „SimFit“ erhaltene Wert mit $\Delta\delta_{max}$ = 4.8 ppm etwas größer, aber sieht man sich die Titrationskurve für das Proton H_b genauer an (Abb. 2.107), so sieht man, dass dieser Wert durchaus realistisch ist, da die Titrationskurve aufgrund der geringen Stabilität des Komplexes **14@8b** nicht den Sättigungsbereich erreicht und somit der Wert von $\Delta\delta_{max}$ = 4.2 ppm durchaus etwas zu niedrig sein könnte.

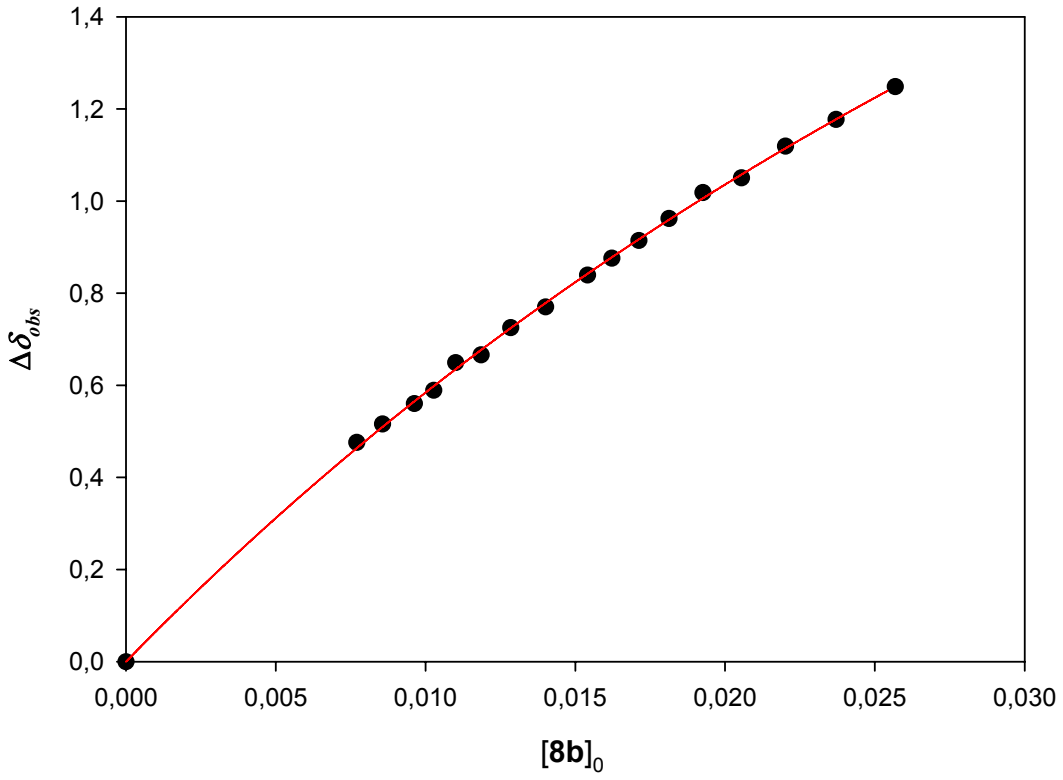


Abb. 2.107: Experimentelle (•) und berechnete (-) chemische Verschiebung $\Delta\delta_{obs}$ des Substratprotons H_b von **14** in Abhängigkeit von der Konzentration des Rezeptors **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C.[73]

2.4.1.2 Die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** im Zweiphasensystem aus Chloroform und Wasser

Nachdem die Untersuchungen der Reaktion vom 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** in Gegenwart der Pinzette **8b** eine so deutliche Beschleunigung gezeigt hatten, stellte sich nun die Frage, ob man nicht ein wirklich katalytisches System herstellen könnte, in dem auch die Produktinhibierung aufgehoben ist. Eine Möglichkeit stellte sich durch die Verwendung eines Zweiphasensystems. Als zweite Phase wurde Wasser ausgewählt, da das salzartige Produkt **16** in diesem Lösungsmittel sehr gut löslich ist. Damit könnte es möglich sein, das Produkt **16** aus der Chloroformphase und damit aus dem Komplex mit der Pinzette zu extrahieren. Als erster Vorversuch wurde der Komplex aus *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** und der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ vorgelegt und diese Lösung mit D_2O extrahiert. Eine NMR-spektroskopische

Untersuchung zeigte, dass das Pyridiniumsalz **16** vollständig in die Wasserphase übergegangen war und die Pinzette **8b**, die ja in Wasser nicht löslich ist, in freier Form in der Chloroformphase verblieb.

Nachdem dieser Vorversuch erfolgreich war, sollte als nächstes geklärt werden, ob die Wasserphase einen Einfluss auf die Reaktion von **14** mit **15** im Zweiphasensystem ausübt. Dazu wurde die Reaktion in einem Zweiphasensystem aus 5 ml D_2O und 5 mL $CDCl_3$ in einem Kolben durchgeführt. Zur Messung wurden jeweils nach ausgewählten Zeiten 0.6 mL-Proben aus beiden Phasen entnommen, NMR-spektroskopisch vermessen und dann wieder der Reaktionslösung zugefügt.

Die Reaktion findet in der Chloroformphase statt, da das Edukt, das Cyanpyridin **14**, fast vollständig in der Chloroformphase vorliegt (Konzentration in der Wasserphase < 5%). Das gebildete *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** wird aber vollständig in die Wasserphase überführt.

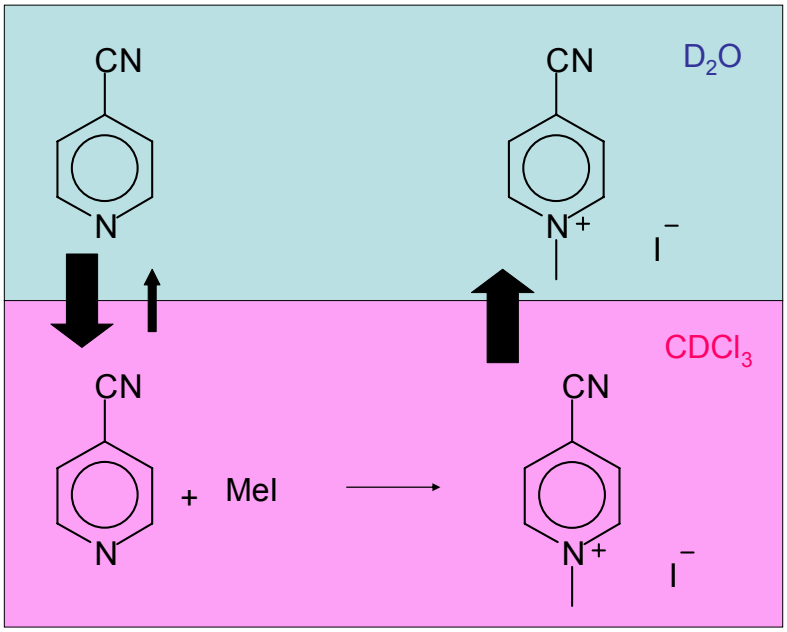


Abb. 2.108: Reaktion von **14** und **15** im Zweiphasensystem Chloroform/Wasser. Die Reaktion findet in der Chloroformphase statt, da das Cyanpyridin **14** nahezu vollständig in dieser vorliegt. Das Produkt **16** wird vollständig in die Wasserphase abtransportiert.

Die Auswertung der kinetischen Daten der Reaktion im Zweiphasensystem zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Anwesenheit der zweiten Phase nicht verändert wird. Es spielt nämlich keine Rolle, ob das Produkt **16** ausfällt oder ob es in die zweite Phase abtransportiert wird. Wichtig für die Reaktionsgeschwindigkeit ist nur, dass es aus der Chloroformphase entfernt wird.

In Abbildung 2.109 ist die Auswertung der Kinetik nach pseudo-erster Ordnung dargestellt. Aus der linearen Zeitabhängigkeit von ln /([**14**]/[**14**]$_0$) lässt sich $k_{obs} = 3.3 \cdot 10^{-7}$ ermitteln.
Die Geschwindigkeitskonstante die sich daraus für die Reaktion 2. Ordnung ergibt, wurde zu $k_1 = k_{obs}/[\mathbf{15}]_0 = 4.4 \cdot 10^{-7}$ $M^{-1}s^{-1}$ bestimmt, die mit dem Wert von $4.2 \cdot 10^{-7}$ $M^{-1}s^{-1}$, der für die Reaktion in reinem Chloroform ermittelt wurde, gut übereinstimmt. Offensichtlich hat die Gegenwart von Wasser keinen nennenswerten Effekt auf die Geschwindigkeit der Methylierung von 4-Cyanpyridin **14**.

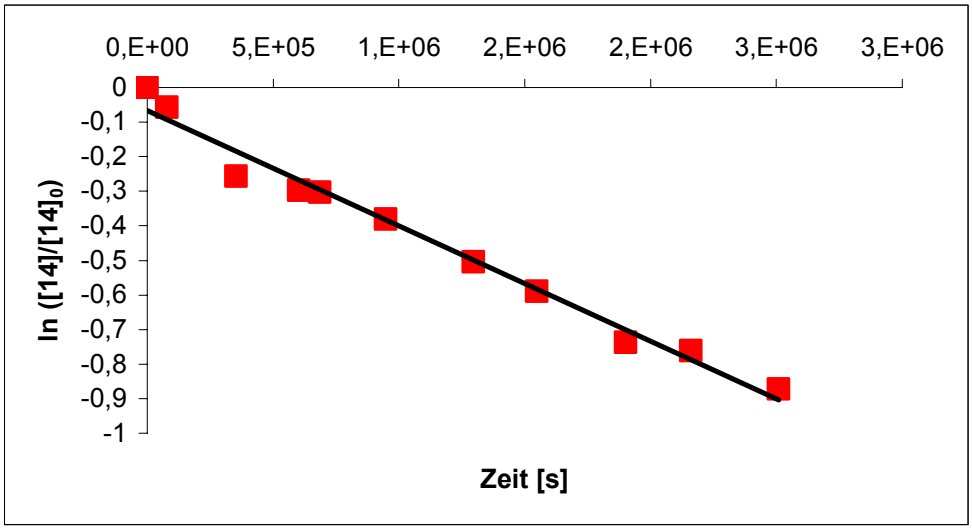


Abb. 2.109: Zeitabhängigkeit der Reaktion von **14** (c_0 = 0.048 mol/L in $CDCl_3$) mit MeI **15** (c_0 = 0.1 mol/L in $CDCl_3$) in einem Zweiphasengemisch aus $CDCl_3$ und D_2O (1:1) bei 25°C.

Nachdem sichergestellt war, dass das Wasser keinen Einfluss auf die Reaktion hat, wurde die Reaktion nun auch mit der Pinzette **8b** im Zweiphasensystem durchgeführt. Dazu wurden 0.8 mL $CDCl_3$ und 0.8 mL D_2O mit den Substraten **14** und **15** und der Pinzette **8b** in einem NMR-Röhrchen vorgelegt und in Abhängigkeit von der Zeit NMR-spektroskopisch verfolgt.

Da die Chloroformphase unten ist, wird nur die $CDCl_3$-Phase vermessen. In Abb. 2.110 ist das Reaktionsschema für das Zweiphasensystem dargestellt.

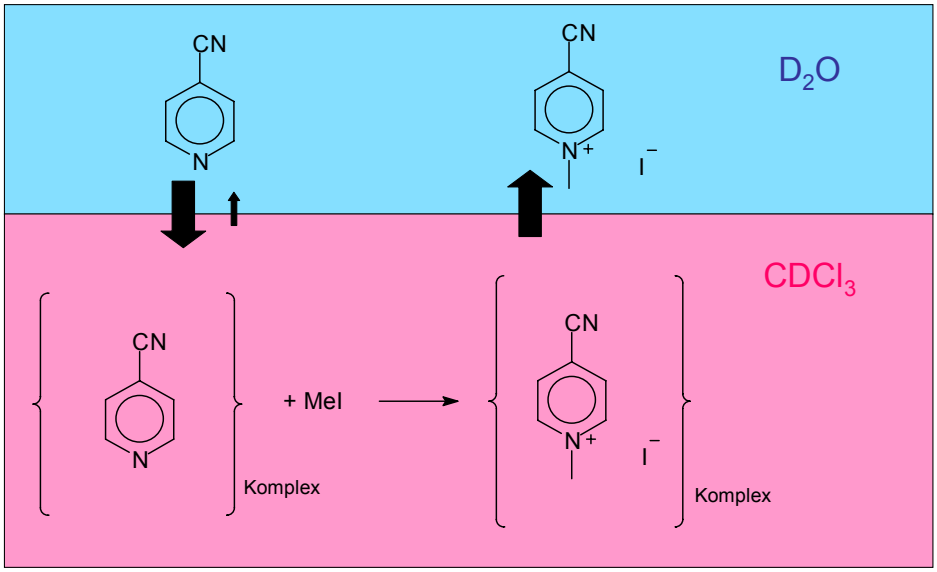


Abb. 2.110: Reaktionsschema der gesamten Reaktion von **14** und **15** in Gegenwart der Pinzette **8b** im Zweiphasensystem Wasser/Chloroform.

Im ersten Experiment, welches in einem NMR-Röhrchen durchgeführt wurde, wurde das Röhrchen während der Reaktion zunächst nicht geschüttelt. Wie erwartet, findet die Reaktion in der Chloroformphase statt, allerdings wird das Produkt **16** nicht in die Wasserphase überführt, sondern verbleibt in komplexierter Form in der Chloroformphase, da aufgrund der kleinen Phasengrenzfläche und der fehlenden Durchmischung keine Extraktion des Produktes in die Wasserphase möglich ist.

Nachdem in diesem Experiment kein Abtransport des Produktes **16** in die Wasserphase beobachtet worden ist, wurde die Reaktion nun unter gleichen Bedingungen in einem NMR-Röhrchen auf einer Schüttelmaschine wiederholt, die eine gleichmäßige Durchmischung beider Phasen sicherstellt. In definierten Zeitabständen wurde diese Probe von der Schüttelmaschine entfernt und die Chloroformphase NMR-spektroskopisch vermessen. In Abbildung 2.111 sind die Spektren über den gesamten Reaktionsverlauf dargestellt.

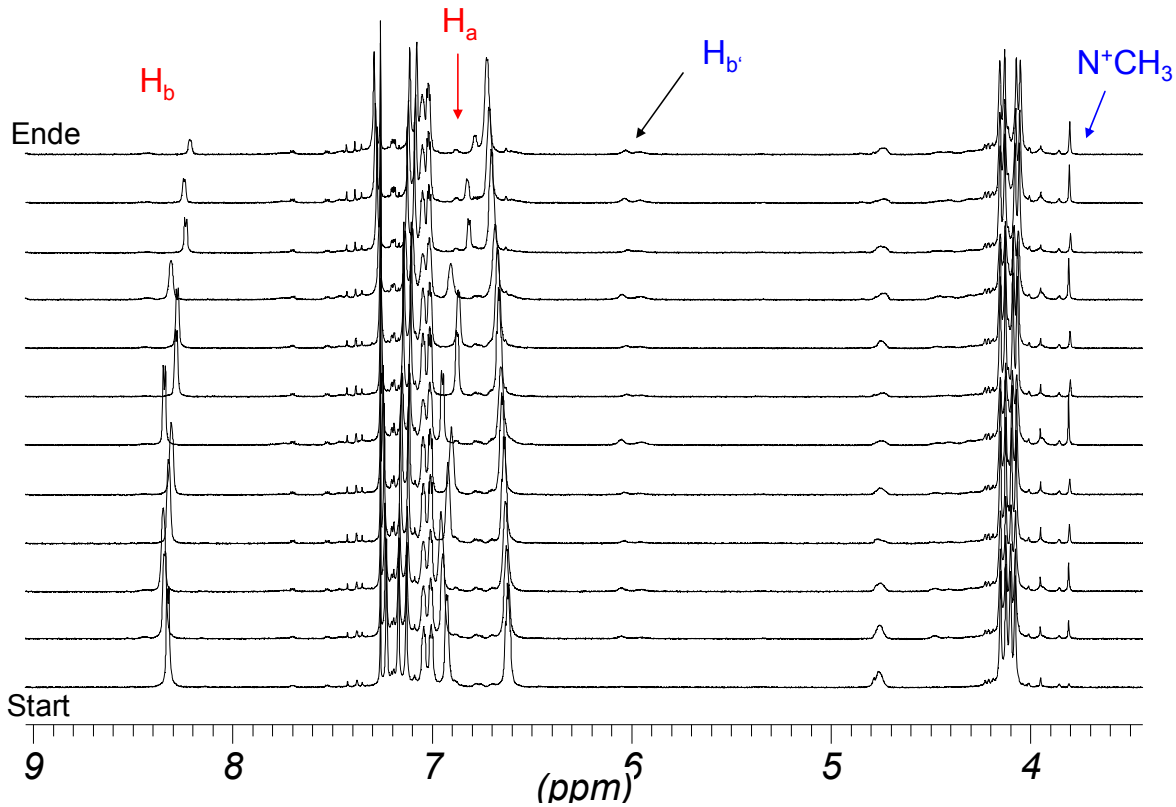


Abb. 2.111: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von Cyanpyridin **14** (rot) mit Methyliodid **15** zu *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** (blau) in $CDCl_3$ über den gesamten Zeitverlauf der Reaktion bei 25°C.

Die stetige Abnahme des Eduktes ist sehr gut zu erkennen, wenn man das Signal H_b verfolgt. Hier ergibt sich allerdings nicht die Verschiebung dieses Signals zu tiefem Feld, wie dies für das Einphasensystem beobachtet wurde, da das Produkt **16** die Pinzette nicht inhibiert. Es wird fast vollständig in die wässrige Phase abtransportiert und nur Spuren sind noch in der Chloroformphase zu erkennen. Die Pinzette **8b** hingegen liegt vollkommen in der Chloroformphase vor.

In Abhängigkeit von der Zeit wurden auch für diese Spektren die jeweiligen Konzentrationen der einzelnen Komponenten, die zur Anpassung an das entwickelte Kinetikschema notwendig sind, ermittelt.

Eine Anpassung dieser Daten an das Kinetikschema mittels Kintecus[174, 175] ergab das in Abb. 2.112 dargestellte Konzentrations-Zeit-Diagramm. Man erkennt, dass nun die Konzentration der Pinzette **8b** nahezu konstant bleibt und mit dem Abbau des Cyanpyridins **14** hauptsächlich freies Produkt **16** entsteht.

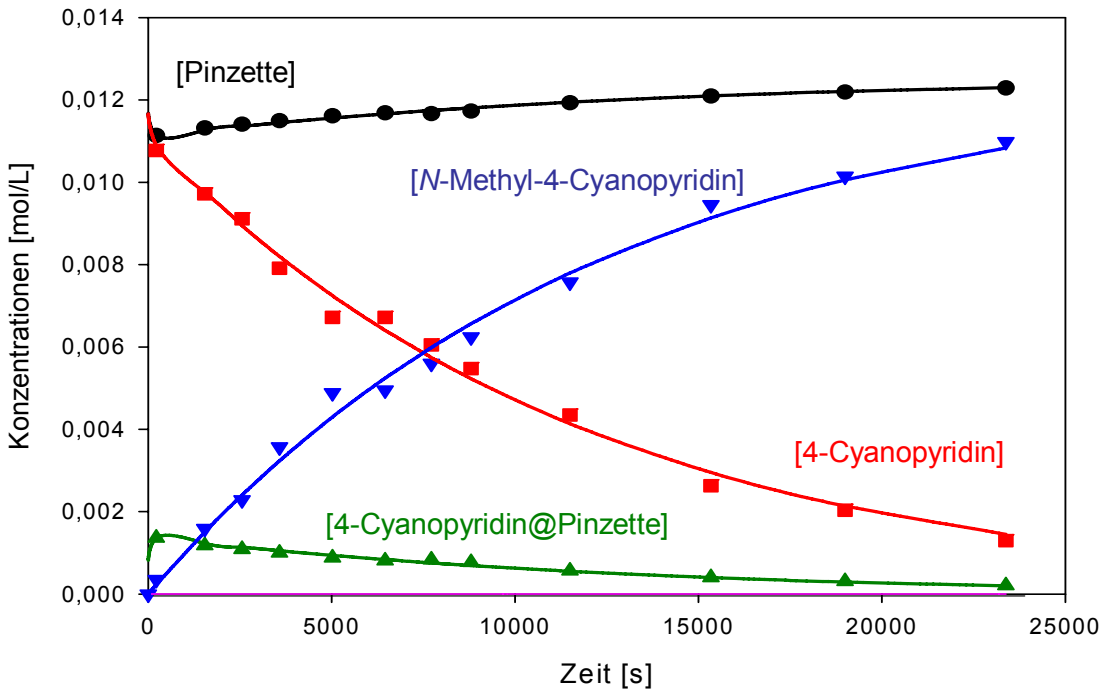


Abb. 2.112: Experimentelle (Symbol) und simulierte (durchgezogene Linie) Konzentrations-Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies bei der Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit MeI **15** zu *N*-Methylcyanpyridiniumiodid **16** in Gegenwart der Pinzette **8b** im Zweiphasensystem $D_2O/CDCl_3$ bei 25 °C.

Der Wert k_2 = 1.67 10^{-3} $M^{-1}s^{-1}$, der sich für die katalysierte Reaktion im Zweiphasensystem ergibt, stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem für die Reaktion im Einphasensystem überein. Es ist also gelungen ein vollständig katalytisches System zu kreieren.

Um aber sicherzustellen, dass die Pinzette **8b** für mehrere Katalysezyklen zur Verfügung steht, muss statt des 1:1-Gemisches aus Pinzette **8b** und Substrat **14** natürlich auch ein Gemisch untersucht werden, in dem die Pinzette **8b**, also unser Enzymmimetikum, in starkem Unterschuss vorliegt. Dazu wurde eine Reaktion durchgeführt, in der das Substrat in 20-fachem Überschuss vorgelegt wurde, und parallel zum Vergleich eine Reaktion ohne Pinzette **8b** verfolgt.

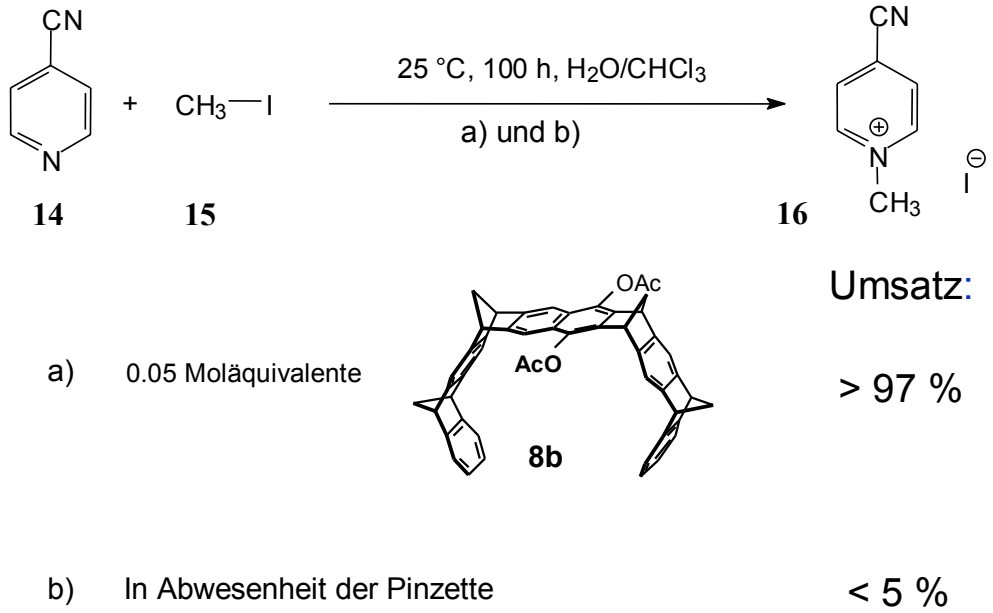


Abb. 2.113: Reaktion von **14** (c_0 = 0.025 mol/L) mit **15** (c_0 = 0.54 mol/L) in Anwesenheit a) und Abwesenheit b) der Pinzette **8b** im Zweiphasensystem $D_2O/CDCl_3$ (2:1) mit den beobachteten Umsätzen.

Die Reaktion in Abwesenheit der Pinzette **8b** zeigte nach 100 h nahezu keinen Umsatz (< 5%), wohingegen die Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** fast zu 100% abgelaufen ist. Die für das Experiment in Anwesenheit der Pinzette **8b** erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe und die Anpassung an das Kinetikschema mittels Kintecus[174, 175] sind in Abb. 2.114 dargestellt. Auch hier bleibt die Konzentration der freien Pinzette **8b** nahezu konstant, wobei das Edukt **14** abgebaut und das freie Produkt **16** gebildet wird.

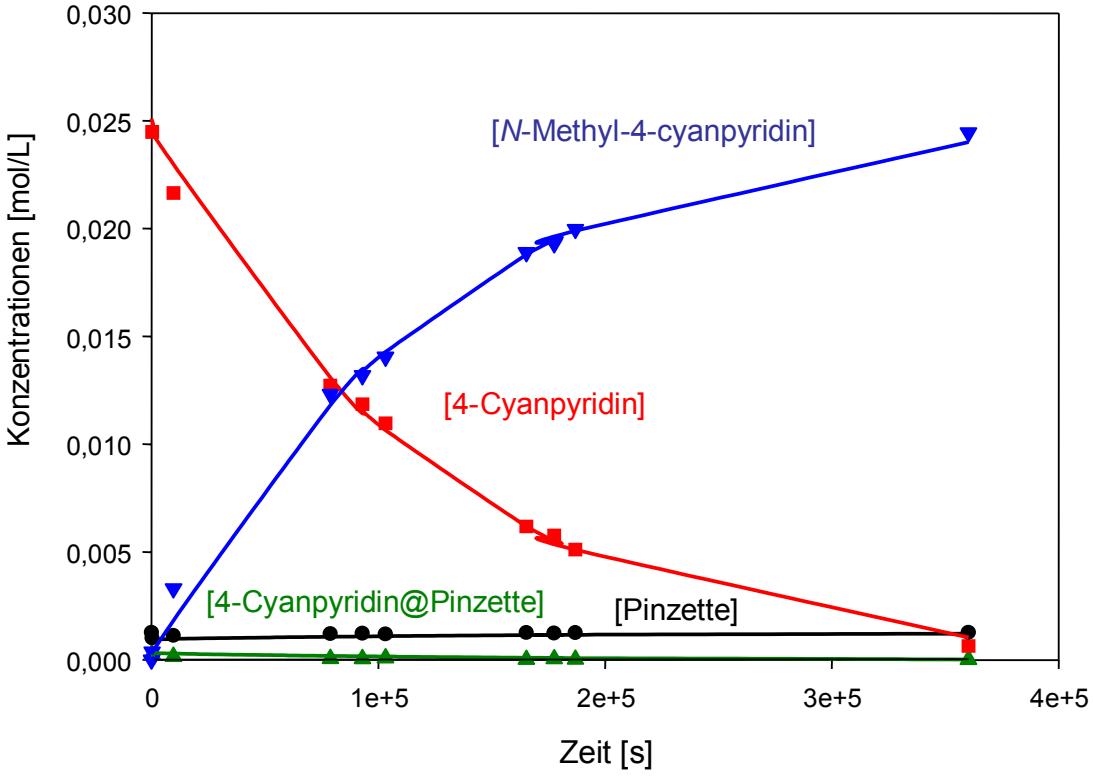


Abb. 2.114: Experimentelle (Symbol) und simulierte (durchgezogene Linie) Konzentrations-Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies bei der Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit MeI **15** zu *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **16** in Gegenwart der Pinzette **8b** in starkem Unterschuss im Zweiphasensystem $D_2O/CDCl_3$ bei 25 °C.

Die berechnete Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Reaktion in der Kavität der Pinzette **8b** wurde auch für dieses System zu $k_2 = 1.12 \cdot 10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$ ermittelt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit nicht abnimmt, ist bewiesen, dass die Pinzette **8b** ein richtiger Katalysator ist.

Die drei im Zweiphasensystem durchgeführten Reaktionen sind mit ihren Ergebnissen in Tab. 2.23 zusammenfassend dargestellt.

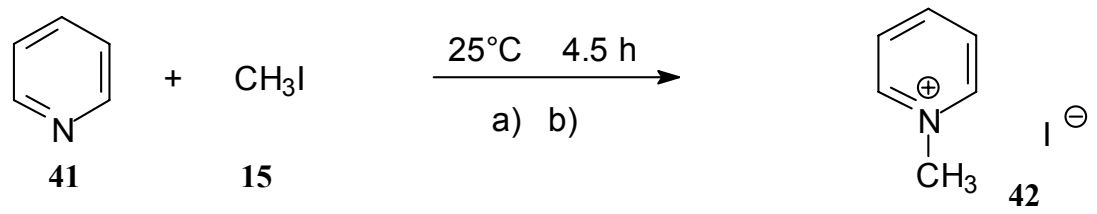
Tabelle 2.23: Vergleich der im Zweiphasensystem für die katalysierte Reaktion ermittelten Geschwindigkeitskonstanten k_2 und der Faktoren der Beschleunigung k_1/k_2.

Experiment	[**14**]/mol/L	[**8b**]/ mol/L	[**15**]/ mol/L	k_2 /10^{-3} mol/L	Faktor der Beschleunigung
9	0.0139	0.0125	0.5338	0.93	2210
10	0.0125	0.0125	0.4484	1.67	3980
11	0.2510	0.0130	0.5400	1.12	2670
Mittelwert				1.24 ± 0.38	2950 ± 920

2.4.1.3 Einfluss der Substratanbindung auf die Katalyse der Menschutkin-Reaktion durch die Pinzette

2.4.1.3.1 Die Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15**

Nachdem die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit MeI **15** durch Anwesenheit der Pinzette **8b** so stark beschleunigt wird, lag unser Interesse nun darin, ob dies auf andere Menschutkinreaktionen übertragen werden kann. Um den Einfluss der Substratbindung auf die Reaktion zu untersuchen, wurde Pyridin **41** als Substrat ausgewählt. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen bildet Pyridin **41** keinen stabilen Komplex mit der Pinzette **8b** aus.[73] Daraus ergab sich die Frage, ob es auch ohne die Ausbildung eines stabilen Rezeptor-Substrat-Komplexes zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes und damit zu einer katalytischen Wirkung durch Anwesenheit der Pinzette **8b** kommt. Uta Seelbach hatte bereits gezeigt, dass es qualitativ gesehen zu einer Beschleunigung der Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** kommt. [73] In Abbildung 2.115 sind die erreichten Umsätze für die Reaktion mit und ohne Pinzette **8b** vergleichend dargestellt.

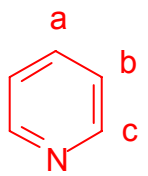


	Umsatz:
a) ohne Pinzette **8b**	61.3 %
b) mit Pinzette **8b**	90.2 %

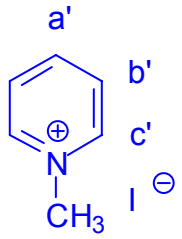
Abb.2.115: Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15** in a) Abwesenheit der Pinzette und b) in Gegenwart der Pinzette **8b**, $[\mathbf{41}]_0 = 8.52\ 10^{-1}$ M, $[\mathbf{15}]_0 = 2.9\ 10^{-2}$ M und $[\mathbf{8b}]_0 = 3.2\ 10^{-2}$ M. [73]

In der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktion wurden, wie schon für das System **14** und **15** beschrieben, Pyridin **41** und Pinzette **8b** in äquimolarer Konzentration vorgelegt und das MeI **15** als Überschusskomponente verwendet (Verhältnis **8b**/**15** = 1/44), da sich gezeigt hatte, dass eine quantitative Auswertung nur dann möglich ist, wenn die Überschusskomponente nicht von der Pinzette **8b** komplexiert wird.

Die Reaktion wurde in Abhängigkeit von der Zeit NMR-spektroskopisch verfolgt und die erhaltenen Spektren sind in der folgenden Abbildung dargestellt.



41



42

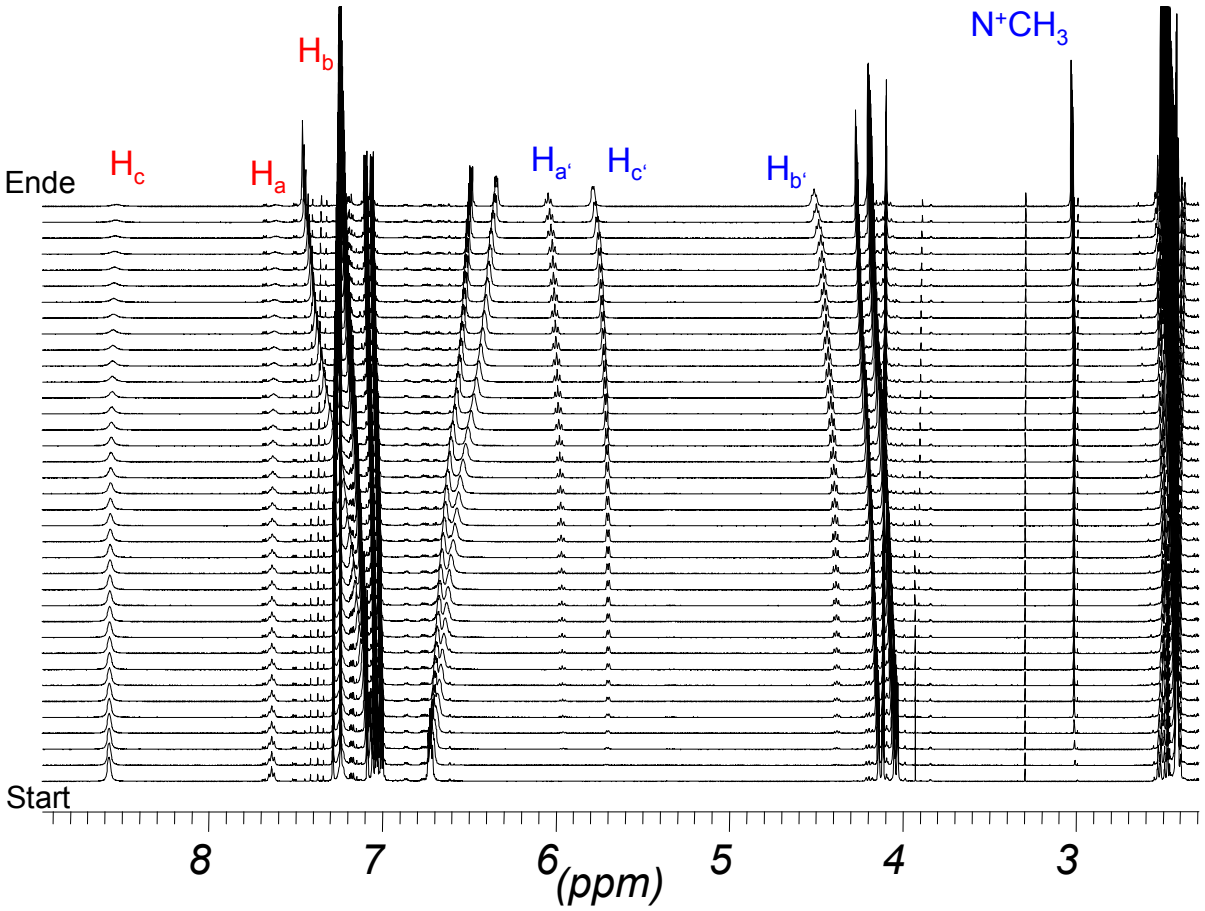


Abb. 2.116: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von Pyridin **41** (rot) mit Methyliodid **15** zu *N*-Methylpyridiniumiodid **42** (blau) in $CDCl_3$ über den gesamten Zeitverlauf der Reaktion bei 25°C.

Man erkennt, dass sich die Signale, die dem Edukt **41** zugeordnet werden, im Verlauf der Reaktion nicht verschieben. Das spricht dafür, dass das Pyridin **41** vollständig in freier Form vorliegt. Die Signale, des Produktes **42** sind stark hochfeldverschoben und zeigen während der Reaktion nur eine minimale Änderung der chemischen Verschiebung. Daher konnte angenommen werden, dass das sich bildende Produkt vollständig in komplexierter Form vorliegt. Gut zu erkennen ist auch, dass mit zunehmender Zeit die Signale der Pinzette **8b**

verschoben werden, was ebenfalls für die Komplexierung des sich bildenden Produktes **42** spricht.

In Abb. 2.117 ist das entsprechende Kinetikschema für diese Reaktion dargestellt.

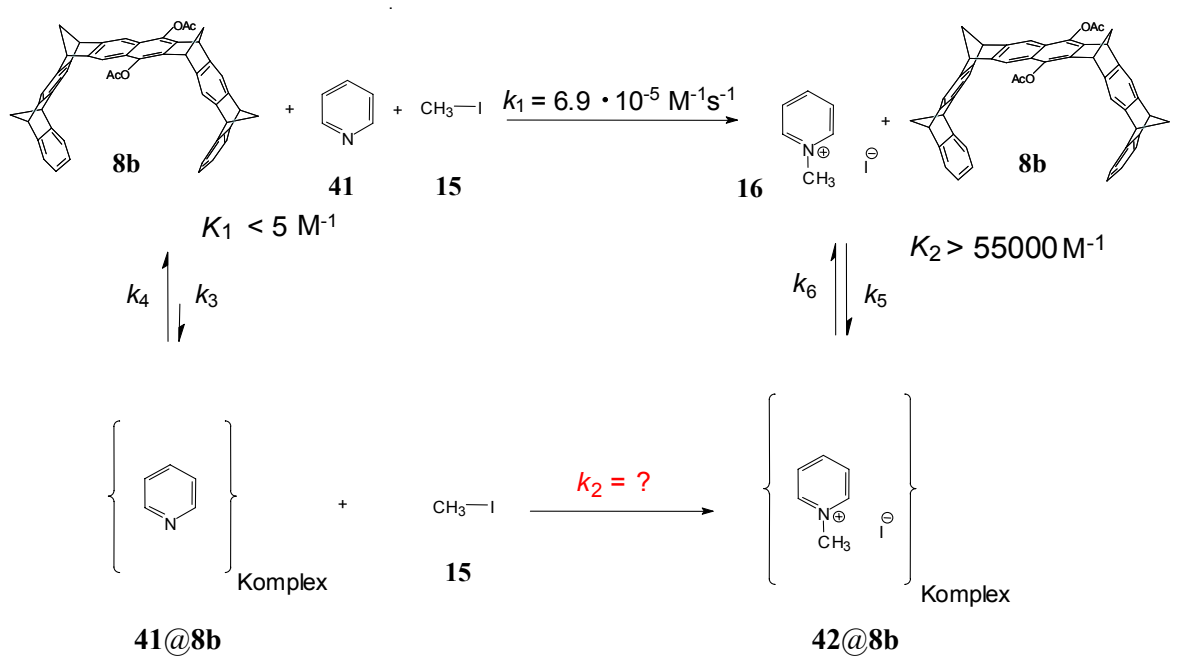


Abb. 2.117: Kinetikschema der Menschutkin-Reaktion von **41** mit **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b**.

Die Reaktion in Abwesenheit der Pinzette wurde bereits von Uta Seelbach untersucht und es ergab sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von $k_1 = 6.9 \cdot 10^{-5}$ $M^{-1}s^{-1}$ bei 25°C. [73] Die Assoziationskonstante K_1 für die Komplexbildung der Pinzette **8b** mit Pyridin **41** wurde als kleiner 5 M^{-1} angenommen und die Komplexbildungskonstante K_2 für die Produktassoziation zu > 55000 M^{-1}. Für die Anpassung der experimentellen Daten an das Kinetikschema mussten hier verschiedene Annahmen getroffen werden. Zunächst wurde die Konzentration [ES], des komplexierten Substrates gleich Null gesetzt, so dass der aus der Integration im Spektrum ermittelte Konzentrationswert dem freien Substrat **41** [S] entspricht. Des Weiteren wurde auch die Konzentration des freien Produktes **42** während des gesamten Reaktionsverlaufes gleich Null gesetzt, da der Komplex **42@8b** eine ähnlich hohe Stabilität aufweisen sollte wie dies für den Komplex **16@8b** der Fall war. Demnach ist die Konzentration [EP], des in komplexierter Form vorliegenden Produktes **42@8b,** direkt aus dem Spektrum zugänglich. Die Konzentration der freien Pinzette **8b** [E] konnte dann analog zur Auswertung der Daten des Cyanpyridin-Systems bestimmt werden.

Die erhaltenen experimentellen Daten wurden an das bekannte Kinetikschema für die Reaktion mittels Kintecus[174, 175] angepasst; dies ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

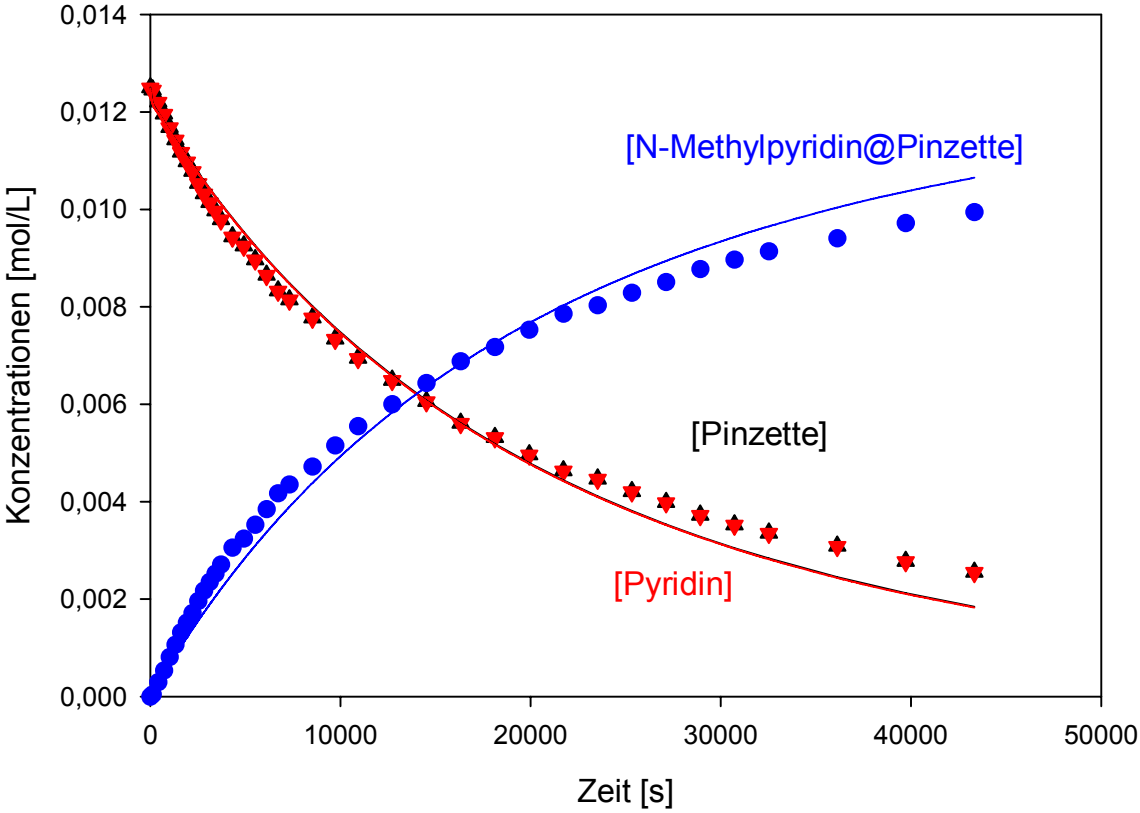


Abb. 2.118: Experimentelle (Symbol) und simulierte (durchgezogene Linie) Konzentrations-Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies bei der Reaktion von Pyridin **41** (rot) mit MeI **15** zu *N*-Methylpyridiniumiodid **42** (blau) in Gegenwart der Pinzette **8b** (schwarz) bei 25 °C.

Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Daten zeigt leichte Abweichungen, was auf die aufgeführten Annahmen zurückzuführen ist, die eine genaue Auswertung der experimentellen Daten nicht zulässt. Die Anpassung an das gewählte Kinetikschema ergibt hier eine Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 1.6 \cdot 10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$ und damit ergibt sich ein Beschleunigungsfaktor von $k_2/k_1 = 23$. Auch wenn dieser Wert leicht fehlerbehaftet ist, kann man dennoch schlussfolgern, dass es von außerordentlicher Wichtigkeit ist, ob das Substrat komplexiert wird oder nicht.

2.4.1.3.2 Die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit einer Pinzette mit angebundenem Alkylierungsreagenz **43**

In dieser Arbeit ist es bereits gelungen einen künstlichen Rezeptor, die Pinzette **8b** erfolgreich als Enzymmimetikum einzusetzen, um damit die Menschutkinreaktion von 4-Cyanpyridin **14** und Methyliodid **15** um den Faktor 3000 zu beschleunigen. Allerdings wäre es wünschenswert, dem Modell eines natürlichen Enzyms noch näher zu kommen. Viele Enzyme binden nämlich nicht nur eines der Substrate sondern beide an sich. Nach der Reaktion werden das Produkt bzw. die Produkte dann wieder abgespalten. Um dieses Verhalten nachzuahmen, sollte die bekannte molekulare Pinzette **8b** so modifiziert werden, dass ein Substrat zunächst fest angebunden ist und das zweite durch supramolekulare Wechselwirkungen komplexiert wird. Auch für diese Versuche diente die bereits untersuchte Menschutkinreaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** als Grundlage.
In Abb 2.119 ist die Reaktion einer Substrat-substituierten Pinzette mit einem Pyridinderivat dargestellt.

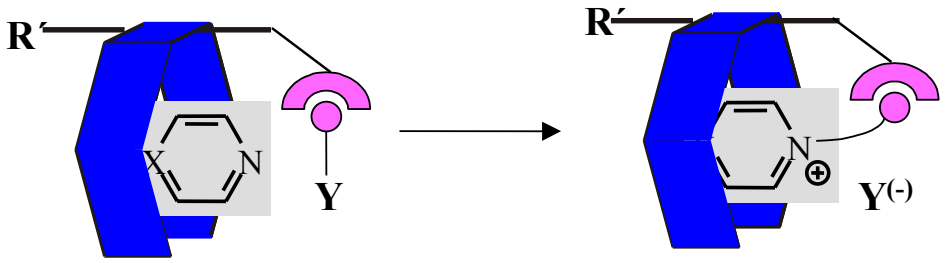
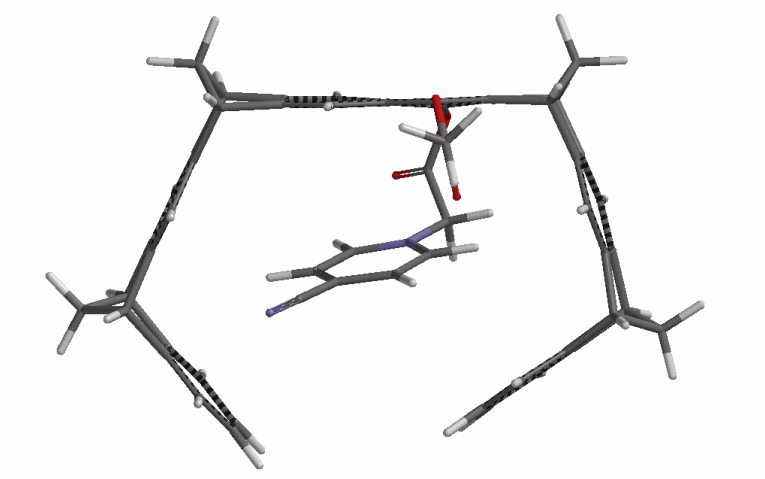


Abb. 2.119: Schematische Darstellung einer durch die Pinzette enzymmimetisch beeinflussten Reaktion, in der eines der Substrate angebunden ist an die Pinzette.

Bevor die Pinzette **8b** modifiziert wurde, um die in Schema 2.119 dargestellte Reaktion zu katalysieren, wurden Kraftfeldrechnungen (MMFF94) durchgeführt, um den passenden Rest mit einer Halogenalkylendgruppe zu finden. Es stellte sich heraus, dass eine angebundene Bromacetylgruppe, die die Acetoxy-Gruppe ersetzt, den passenden Abstand für eine Reaktion mit dem gebundenen 4-Cyanpyridin **14** aufweist. In Abb. 2.120 ist das prognostizierte Produkt **44** der Reaktion der Pinzette **43** mit einer Bromacetylgruppe als angebundenem Substituenten und dem komplexierten Cyanpyridin **14** dargestellt.



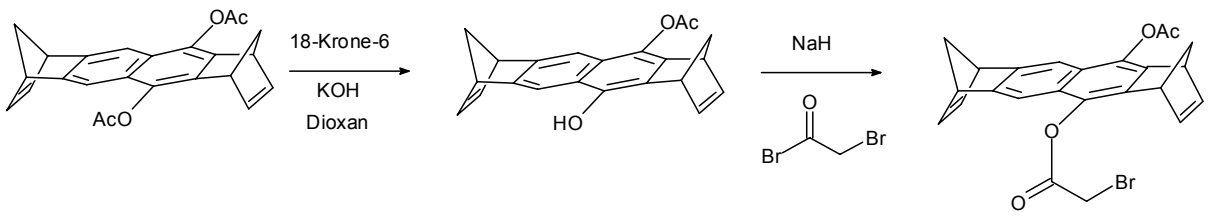
44

Abb. 2.120: Berechnete Struktur des prognostizierten Produktes **44** (Konformerensuche, Kraftfeld MMFF 94) nach der Reaktion von **14** und **43**.

Das angebundene Produkt liegt in der Kavität und ist nahezu parallel zum Spacer ausgerichtet, wie dies auch schon für andere, nicht angebundene Substrate, beobachtet worden war.

Synthese der Pinzette **43**

Die Synthese der Pinzette **43** erfolgte aufbauend auf der Synthese der Diacetatpinzette **8b**, die schon in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben wurde. Bevor aber die Synthese mit der Pinzette **8b** durchgeführt wurde, wurde für die Synthese zunächst der leichter zugängliche Spacer **20** als Edukt gewählt.



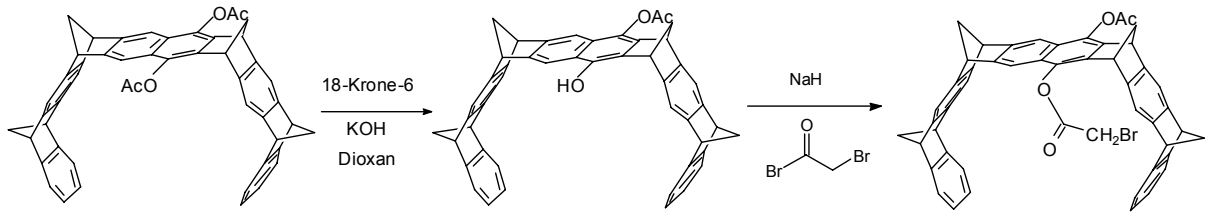
20 **45** **46**

Abb. 2.121: Darstellung des mit einer Bromacetylgruppe substituierten Spacers **46** in einer zweistufigen Synthese ausgehend vom Diacetatspacer **20**.

Die Umsetzung von **20** mit einem Moläquivalent KOH in Gegenwart von 18-Krone-6 in Dioxan liefert nach literaturbekannter Synthese den Monoacetoxyhydrochinonspacer **45** in 62%iger Ausbeute.[73]

Die OH-Funktion von **45** reagiert in der folgenden Umsetzung mit NaH unter Ausbildung des Natriumphenolates, das nicht isoliert, sondern direkt *in situ* mit α-Bromacetylbromid zur Bromacetylverbindung **46** umgesetzt wird. Die Ausbeute über beide Schritte beträgt 35 %.

Nachdem diese Synthesestrategie zum gewünschten Produkt geführt hatte, wurde nachfolgend die mit einer Bromacetylgruppe substituierte Pinzette **43** analog dazu dargestellt. Zunächst wurde aus der Diacetatpinzette die bereits bekannte Hydroxy-Acetat-Pinzette **47**[73] dargestellt und aus dieser dann die Pinzette **43**.

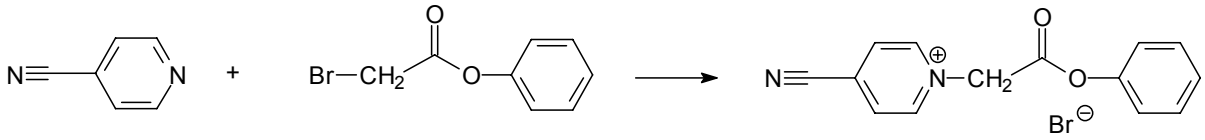


8b **47** **43**

Abb. 2.122: Darstellung der mit einer Bromacetylgruppe substituierten Pinzette **43** aus der bekannten Pinzette **47**.

Erhalten wurde die Pinzette **43** als beigefarbener Feststoff mit einer Ausbeute von 17%. Auf eine Verbesserung der Synthese zur Erhöhung der Ausbeute wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da zunächst untersucht werden sollte, inwiefern die Pinzette **43** überhaupt für die geplanten Untersuchungen geeignet ist.

Um den Einfluss der festen Anbindung des Substrates an die Pinzette **8b** zu untersuchen, muss zunächst ein Modellsystem untersucht werden, in dem ein nicht gebundenes Substrat analog zum angebundenen mit Cyanpyridin **14** in An- und Abwesenheit der Pinzette **8b** zur Reaktion gebracht wird. Die Wahl fiel hier auf Phenylbromacetat **48**, da es einer aromatischen Einheit des Spacers mit der Bromacetylgruppe entspricht. Diese Modellreaktion, die in Abb. 2.123 dargestellt ist, wurde zunächst ohne Pinzette **8b** in Chlorform bei 25°C durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt.

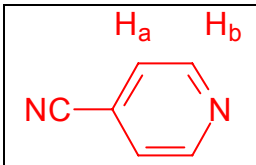
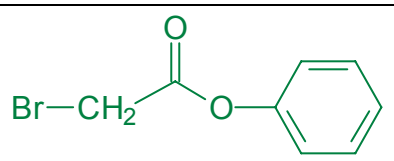
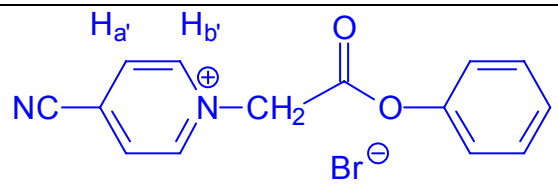


14 **48** **49**

Abb. 2.123: Reaktionsschema der Reaktion von Cyanpyridin **14** mit Phenylbromacetat **48**.

Ähnlich wie die Reaktion von Cyanpyridin **14** mit MeI **15** ist diese Reaktion bei Raumtemperatur sehr langsam und das Produkt **49** fällt nahezu quantitativ aus. Für die kinetische Analyse wurde auch hier das Phenylbromacetat **48** im Überschuss eingesetzt und die Abnahme des Cyanpyridins **14** verfolgt. Die kinetische Messung konnte leider nicht mit zufriedenstellendem Ergebnis ausgewertet werden. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde daher zu $k_1 = 1.1 \cdot 10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$ für die unkatalysierte Reaktion lediglich abgeschätzt.

Um den Einfluss der Pinzette **8b** auf diese Reaktion zu untersuchen wurde die Reaktion von **14** mit **48** auch in Gegenwart der Pinzette **8b** durchgeführt. In Abb. 2.124 sind die Spektren im Verlauf der gesamten Reaktion dargestellt.

		
14	**48**	**49**

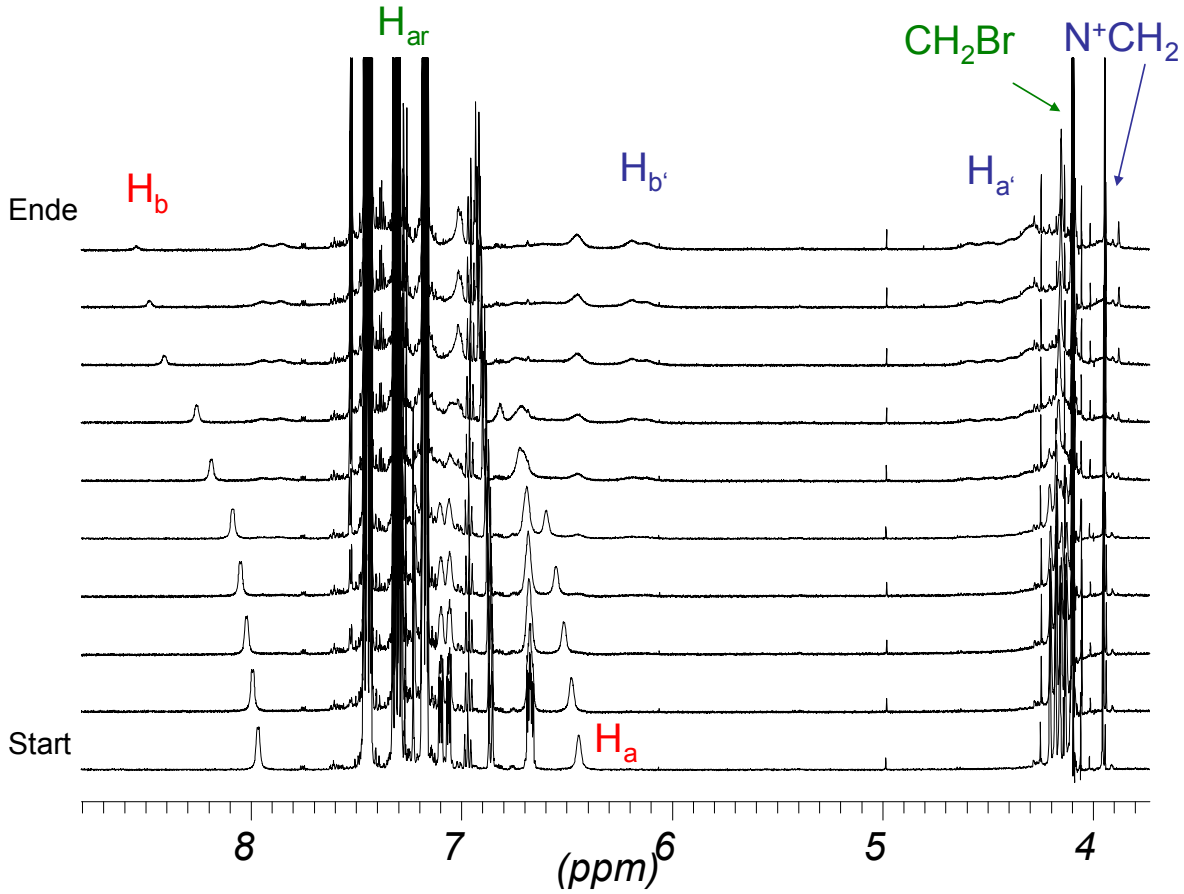
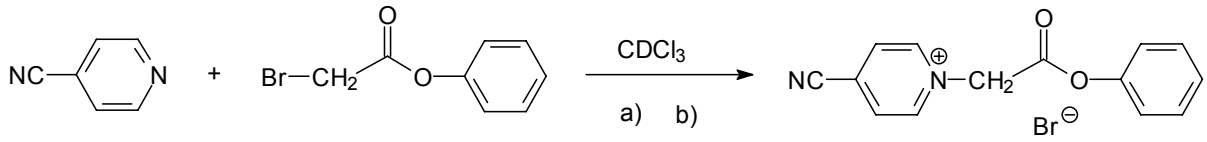


Abb. 2.124: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von Cyanpyridin **14** (rot) mit Phenylbromacetat **48** (grün) zum kationischen Produkt **49** (blau) in $CDCl_3$ über den gesamten Zeitverlauf der Reaktion.

In Abb. 2.125 sind die erhaltenen zeitabhängigen Umsätze in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** vergleichend dargestellt.



14 **48** **49**

	Umsatz:
a) RT, ohne Pinzette **8b**, 107 d	31 %
b) RT, mit Pinzette **8b**, 12 d	97 %

Abb. 2.125: Reaktion von Cyanpyridin **14** mit Phenylbromacetat **48** in a) Abwesenheit der Pinzette $[\mathbf{14}]_0$ = 1.4 10^{-2} M, $[\mathbf{48}]_0$ = 1.56 $10^{-1}M^{-1}$ und b) in Gegenwart der Pinzette **8b**,$[\mathbf{14}]_0$ = 1.0 10^{-2} M, $[\mathbf{48}]_0$ = 1.80 $10^{-1}M^{-1}$ und $[\mathbf{8b}]_0$ = 1.2 10^{-2} M.

Man erkennt deutlich die Beschleunigung der Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b**. Das für die Gesamtreaktion relevante Kinetikschema ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

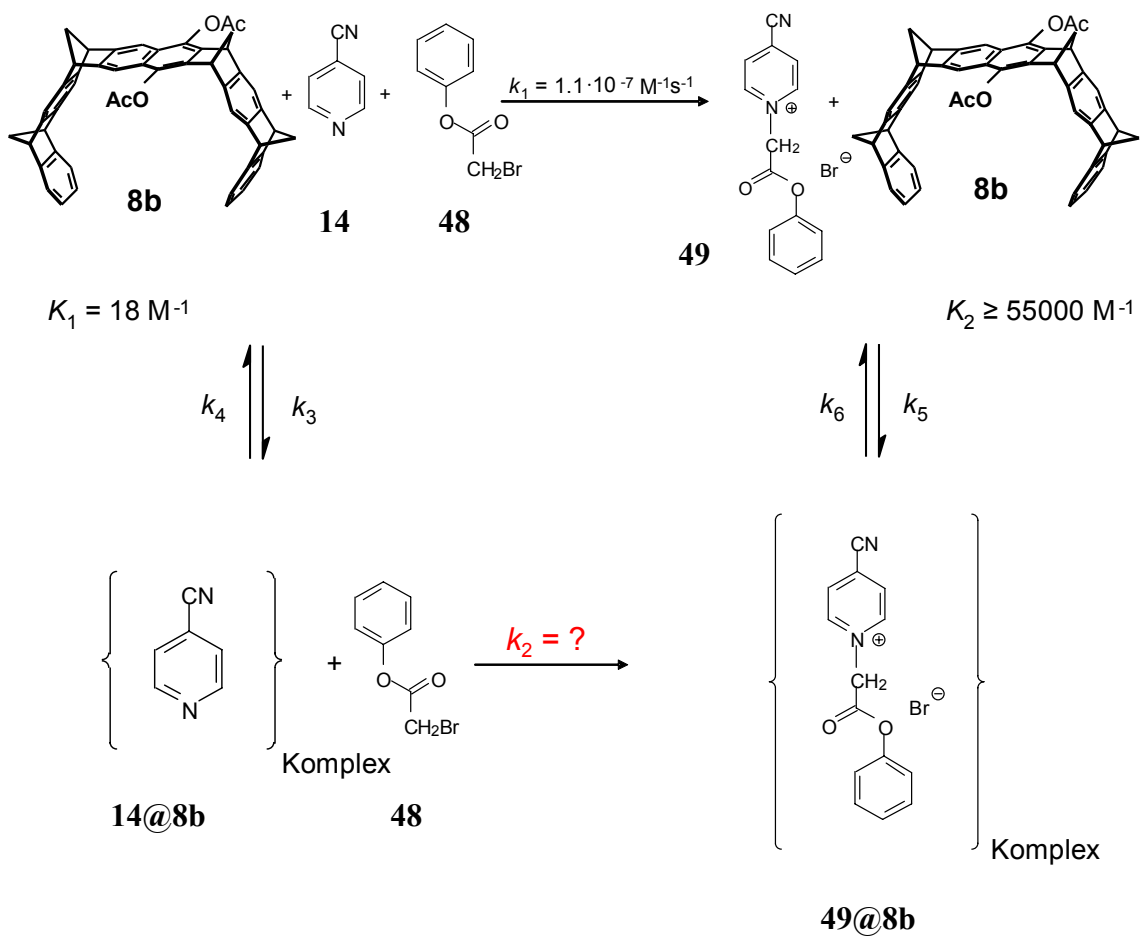


Abb. 2.126: Kinetikschema der Menschutkin-Reaktion von **14** mit **48** in Anwesenheit der Pinzette **8b**.

Die Assoziationskonstante für den Komplex mit dem Substrat **14** war mit einem Wert von K_a = 18 M^{-1} schon aus den vorhergehenden Messungen bekannt. Die Komplexbildung mit dem Bromphenylacetat **48** und dem Produkt **49** mussten noch untersucht werden. Innerhalb der Nachweisgrenzen der NMR-Spektroskopie wird das Bromphenylacetat **48** nicht komplexiert (siehe auch Abb. 2.124). Das kationische Produkt **49** bildet hingegen einen sehr stabilen Komplex mit der Pinzette **8b**.

Zur Bestimmung der Komplexstabilität wurde eine Verdünnungstitration mit dem Produkt **49** durchgeführt. Diese konnte aber aufgrund der sehr breiten Signale nicht ausgewertet werden. Es war aber zu vermuten, dass der Komplex eine ähnliche Stabilität aufweist, wie der, der sich für den Komplex **16@8b** ergibt. Daher wurde die Assoziationskonstante für den Komplex **49@8b** als $K_a \geq 55000$ M^{-1} angenommen.

Mit diesen Werten wurde eine Anpassung des Kinetikschemas an die experimentellen Daten vorgenommen. [174, 175] In Abb. 2.127 sind die experimentellen und gefitteten Konzentrationsverläufe dargestellt.

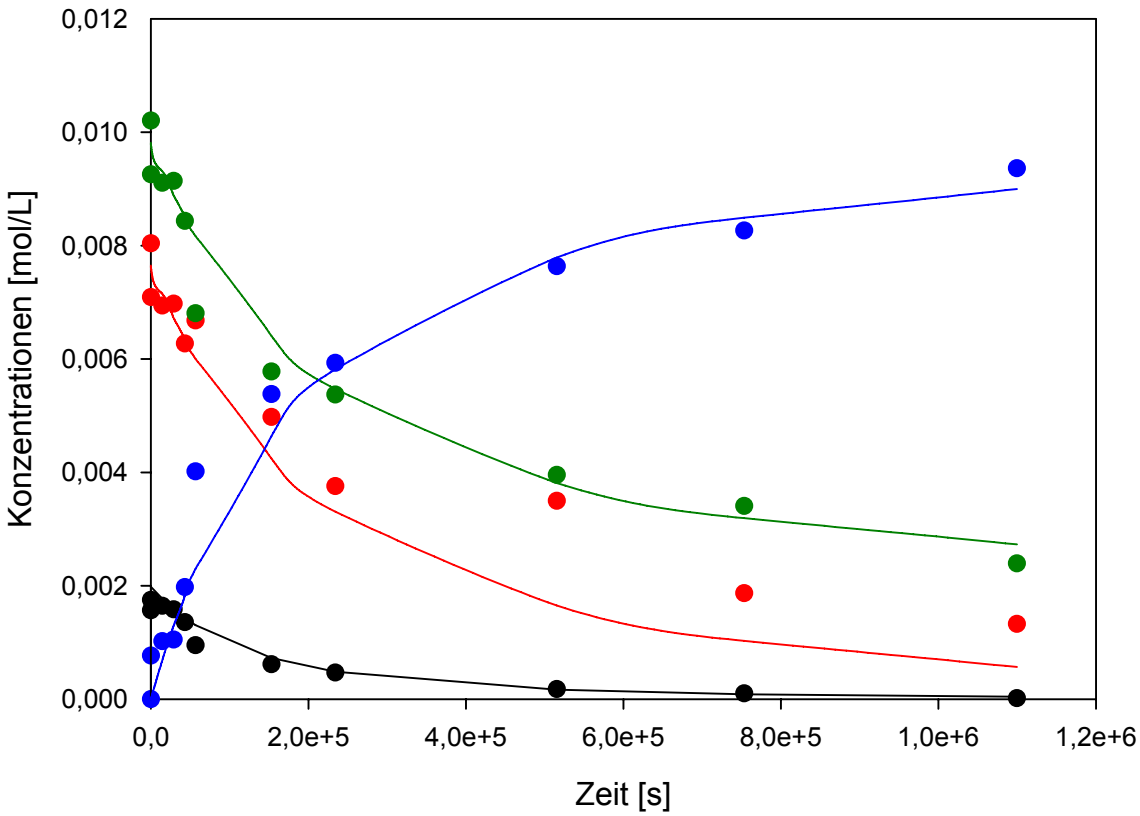
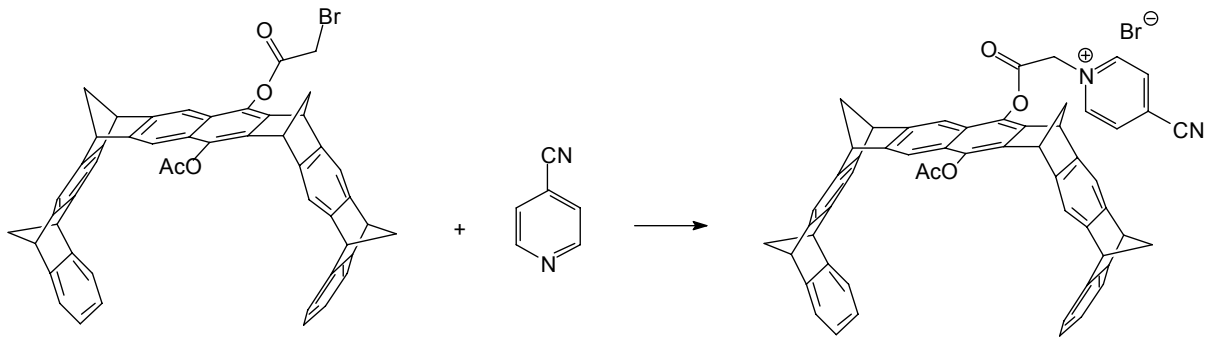


Abb. 2.127: Experimentelle (Symbol) und simulierte (durchgezogene Linie) Konzentrations- Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies bei der Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Bromphenylacetat **48** zum Produkt **49** in Gegenwart der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Aus dieser Anpassung, die sicherlich durch die vorherigen Annahmen fehlerbehaftet ist, ergibt sich eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die katalysierte Reaktion von k_2 = $1.4 \cdot 10^{-4}$ $M^{-1}s^{-1}$ und damit eine Beschleunigungsrate der Reaktion von **14** mit **48** in Anwesenheit der Pinzette **8b** von k_2/k_1 = 1270. Dieser Wert liegt allerdings mit 10^3 in der gleichen Größenordnung, wie die Beschleunigungsrate, die für die Reaktion von **14** mit **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b** erhalten wurde und erscheint dadurch durchaus sinnvoll zu sein. Von Interesse war aber im Folgenden, ob sich durch die Anbindung der Bromacetylgruppe, dem zweiten Substrat, an die Pinzette **8b** eine Veränderung in der Beschleunigungsrate der

Reaktion ergibt. Aufgrund der passenden Vororientierung wäre eine weitere Beschleunigung der Reaktion zu erwarten.

Daraufhin wurden die substituierte Pinzette **43** und das nicht kovalent gebundene Edukt in äquimolarem Verhältnis in $CDCl_3$ vorgelegt und die Reaktion NMR-spektroskopisch verfolgt.



43 **14** **44**

Abb. 2.128: Reaktionsschema der Reaktion von Cyanpyridin **14** mit der substituierten Pinzette **43**.

Während der ersten 24 Stunden konnte keinerlei Reaktion beobachtet werden. Daraus lässt sich schließen, dass diese „intramolekulare“ Reaktion bei der beide Reaktionspartner an der Pinzette angebunden sind, keine erhöhte Beschleunigung gegenüber der intermolekularen Reaktion von Cyanpyridin **14** und Bromessigsäurephenylester **48** in Gegenwart der Pinzette **8b** erfährt. Wegen Substanz- und Zeitmangels wurden hier keine weiteren Versuche durchgeführt.

2.4.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Für die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** in Chloroform ergab eine vollständige kinetische Analyse, dass diese Reaktion in der Pinzettenkavität von **8b** um den Faktor 3010 ± 900 gegenüber der Reaktion von freiem 4-Cyanpyridin **14** beschleunigt wird. Da das Reaktionsprodukt, *N*-Methyl-4-cyanpyridiniumiodid **16**, einen stabilen Komplex mit der Pinzette **8b** bildet, fungiert die Pinzette **8b** nicht als Katalysator sondern als Reaktionsmoderator. Die Pinzette **8b** wird zu einem echten Katalysator, wenn man die Reaktion in einem intensiv geschüttelten Zweiphasensystem aus D_2O und $CDCl_3$ (1:1) durchführt. In diesem Fall wird das salzartige Produkt **16** aus der Pinzettenkavität von **8b** aus der organischen Phase durch Extraktion in die wässrige Phase überführt und die freie Pinzette **8b**, die nicht in der wässrigen Phase löslich ist, steht für weitere Reaktionszyklen zur Verfügung. Die Anwesenheit von Wasser hat kaum einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der in der organischen Phase stattfindenden Reaktion von **14** mit **15**. Der durch die Anwesenheit der Pinzette **8b** verursachte Beschleunigungsfaktor ist mit 2950 ± 920 vergleichbar groß, wie der in der reinen Chloroformphase gefundene Wert.
Mit den aus der kinetischen Analyse sowie den NMR-Titrationsmessungen gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 und den Assoziationskonstanten K_a lassen sich die Gibbs-Enthalpie-Werte mit Hilfe der Gleichung (21) und (18) berechnen.

$$\Delta G = \mathrm{RT} \ln K_a \tag{21}$$

$$\Delta G^{\neq} = \mathrm{RT} \ln K^{\neq} = \frac{h \cdot k}{k_b \cdot T} \tag{18}$$

Daraus resultiert das in Abb. 2.129 gezeigte Gibbs-Enthalpie-Schema.

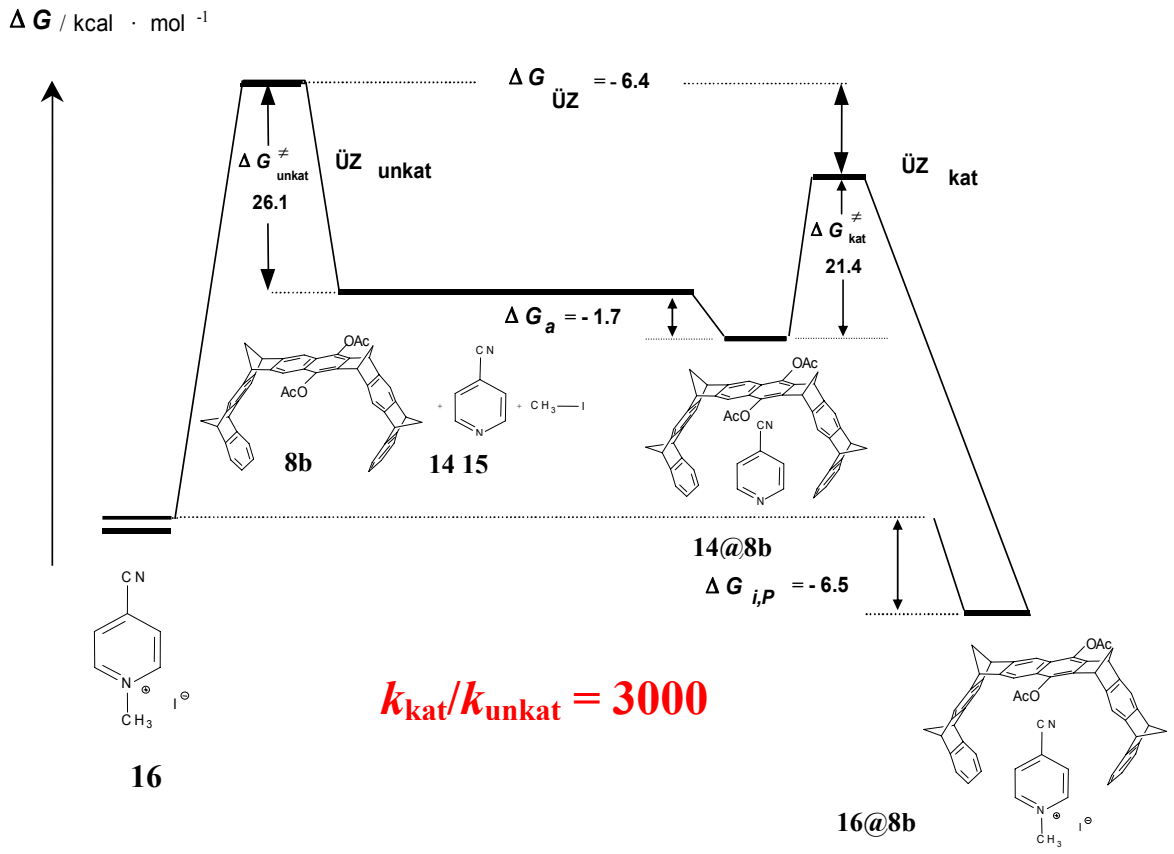


Abb. 2.129: Gibbs-Enthalpie-Schema der Alkylierung von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C.

Die Stabilisierung des Übergangszustandes kann mit diesen Werten nun berechnet werden.

$$- \Delta G_{ÜZ} = \Delta G^{\neq}_{unkat} - (\Delta G^{\neq}_{kat} + \Delta G_a) = 26.1 - (21.4 - 1.7) = - 6.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (5)$$

Der Übergangszustand wird demnach um $\Delta G_{ÜZ}$ = -6.4 kcal · mol^{-1} stabilisiert.

Vergleicht man diese Werte mit Studien von Dougherty *et al.*[54], der das Cyclophan **3** bei der Alkylierung von *N,N*-Dimethylaminopyridin DMAP **50** mit Methyliodid **15** in Wasser bei 25°C als Enzymmimetikum verwendet hat, so stellt man bei der Betrachtung des in Abb. 2.130 dargestellten Gibbs-Enthalpie-Schemas fest, dass auch in diesem Fall der Übergangszustand ähnlich stark wie bei der Reaktion mit der Pinzette **8b** stabilisiert wird ($\Delta G_{ÜZ}$ = -6.7 kcal · mol^{-1}), jedoch nur eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor k_{kat}/k_{unkat} = 5 zu verzeichnen ist.

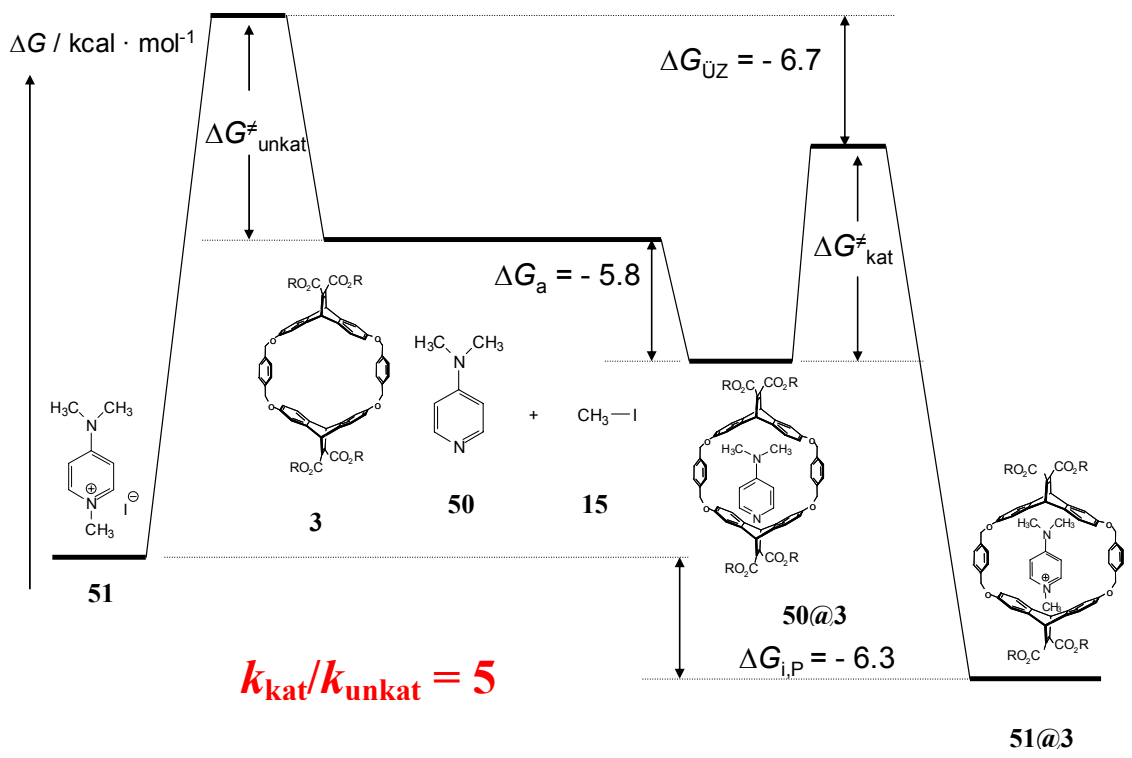


Abb. 2.130: Gibbs-Enthalpie-Schema der Alkylierung von *N*,*N*-Dimethylaminopyridin **50** mit Methyliodid **15** in Anwesenheit des Cyclophans **3** in Wasser bei 25°C.

Das DMAP **50** wird vom Cyclophan **3** viel stärker gebunden als das 4-Cyanpyridin **14** von der Pinzette **8b**. Diese starke Rezeptor-Edukt-Wechselwirkung bei Doughertys System führt zu einer weitgehenden Kompensation der Stabilisierung des Übergangszustandes und somit zu einem geringeren katalytischen Effekt als bei der Pinzette **8b**. In beiden vorgestellten Modellreaktionen ist jedoch eine Produktinhibierung zu verzeichnen, die einen Einsatz der Rezeptoren als effiziente Katalysatoren verhindert. Bei der Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** konnte jedoch die Produktinhibierung durch kontinuierliche Extraktion des Pyridiniumiodids **16** während der Reaktion in die wässrige Phase überwunden werden. Damit konnte ein vollständig katalytisches System mit der Pinzette **8b** als echter Katalysator geschaffen werden.

Der Einfluss der Substratanbindung auf die Katalyse wurde hier zunächst anhand der Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15** untersucht, wobei keines der beiden Substrate an die Pinzette angebunden ist. Dennoch ergab sich eine Beschleunigung der Reaktion um den Faktor von $k_2/k_1 = 23$.

In Abb. 2.131 ist das Gibbs-Enthalpie-Schema für die katalysierte bzw. unkatalysierte Reaktion der Reaktion von **41** mit **15** dargestellt.

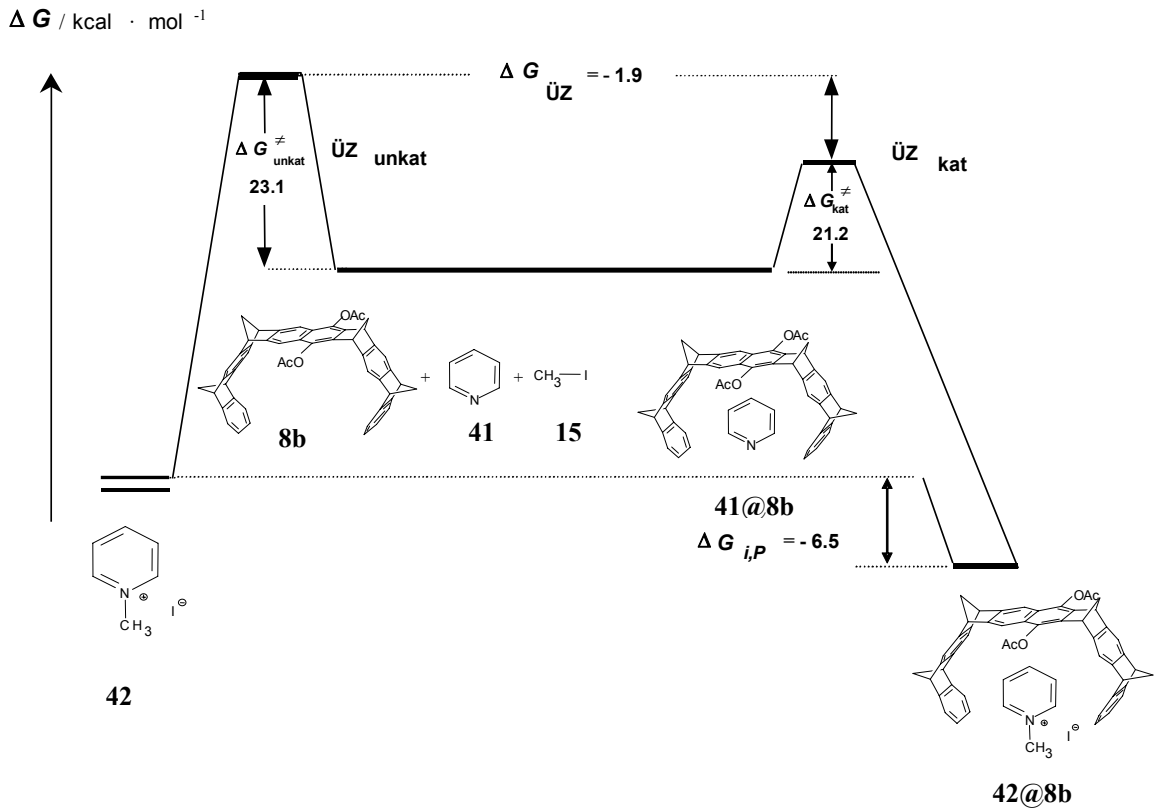
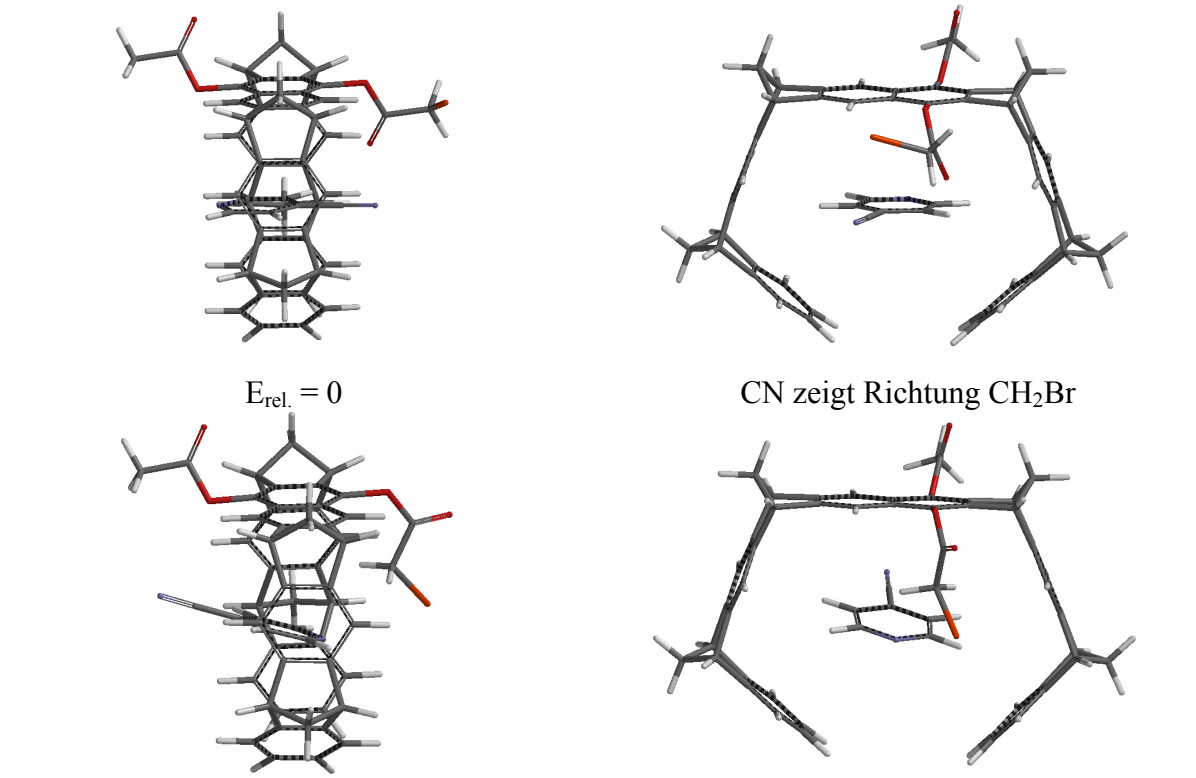


Abb. 2.131: Gibbs-Enthalpie-Schema der Alkylierung von Pyridin **41** mit Methyliodid **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C.

Man erkennt, dass der Übergangszustand in Anwesenheit der Pinzette **8b** um ΔG = -1.9 kcal/mol stabilisiert wird**,** obwohl der Grundzustand nicht stabilisiert wird.

Die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** und Pyridin **41** in der Pinzettenkavität hat mit $\Delta G^{\neq}$ = 21.4 bzw. 21.2 kcal/mol eine vergleichbare Aktivierungsbarriere, während die Reaktionen von freiem 4-Cyanpyridin **14** und Pyridin **41** mit Methyliodid mit $\Delta G^{\neq}$ = 26.1 bzw. 23.1 kcal/mol deutlich unterschiedliche Gibbs-Aktivierungsenergien besitzen. Die hohe Gibbs-Aktivierungsbarriere der Reaktion von **14** ist auf den elektronenziehenden Effekt des Nitril-Substituenten zurückzuführen, der die Nukleophilie des Pyridin-Stickstoffatoms gegenüber der von **41** herabsetzt. Durch die Bindung von **14** in der elektronenreichen Pinzettenkavität von **8b** wird der elektronenziehende Effekt des Nitril-Substituenten kompensiert, so dass die Reaktion von **14** und **41** mit **15** in der Pinzettenkavität vergleichbar schnell abläuft.

Erste orientierende Vorversuche, um eine Reaktion durchzuführen, bei der beide Substrate an die Pinzette angebunden sind, zeigten in dieser Arbeit nicht die erwarteten Ergebnisse.
Die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit der, mit einer Bromacetoxygruppe substituierten, Pinzette **43** läuft entgegen den Erwartungen nicht schneller, als die analoge Reaktion von **14** bzw. **41** mit **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b** ab, sondern sogar wesentlich langsamer. Die direkte nicht kovalente Anbindung des Nukleophils (Cyanpyridin **14**) und die kovalente Anbindung des Elektrophils (Bromacetoxy-Gruppe) schafft nämlich eine quasi intramolekulare Reaktion. Eine solche „monomolekulare“ Reaktion sollte entropisch gegenüber der reinen bimolekularen Reaktion begünstigt sein. Offensichtlich wird der erwartete Energiegewinn für die „monomolekulare“ Reaktionsführung durch andere Faktoren überkompensiert, so dass in diesem Fall bisher unter den gewählten Reaktionsbedingungen (25°C, 24 h, $CDCl_3$) noch kein Umsatz beobachtet wird. Unter diesen Bedingungen wird für die Reaktion von **14** mit **48** in Gegenwart der Pinzette **8b** ein Umsatz von mehr als 42 % gefunden. Um die Frage zu beantworten, warum bei der Reaktion von **43** mit **14** bisher keine Reaktion beobachtet wurde, haben wir eine Monte-Carlo-Konformerensuche mit Hilfe des Kraftfeldes MMFF94 für den Komplex **14@43** durchgeführt. In der berechneten Minimumstruktur weist die Nitrilgruppe von komplexiertem **14** zur Brommethylgruppe der Acetoxyfunktion an der Pinzette hin. Aus dieser Konformation kann die Reaktion nicht erfolgen.



$E_{rel.} = 0$

CN zeigt Richtung CH_2Br

$E_{rel.} = +1.7$ kcal/mol

Abstand N-C 3.43 A

Abb. 2.132: Berechnete Strukturen des Komplexes **14@43** (MMFF94, Konformerensuche).

Es wäre also möglich, dass die Reaktion außerhalb der Pinzette stattfindet, was dafür spricht, dass nach 24 Stunden keinerlei Umsatz zu beobachten war.

2.4.2 Die Diels-Alder-Reaktion

Nachdem gezeigt worden ist, dass die Pinzette **8b** die Menschutkinreaktion um den Faktor 3000 beschleunigt, indem der Übergangszustand, in dem sich die positive Ladung ausbildet viel stärker stabilisiert wird als der Grundzustand, sollte in einem weiteren Teilprojekt dieser Arbeit der Einfluss der Pinzette **8b** auf Diels-Alder-Reaktionen untersucht werden. Bei dieser in der organischen Synthese sehr wichtigen Reaktion bildet sich bei der Reaktion von Dien und Dienophil ein aromatischer Übergangszustand aus, der durch die Pinzette **8b** sehr gut stabilisiert werden sollte, da bekannt ist, dass elektronenarme neutrale aromatische Substrate stabile Komplexe mit der Pinzette **8b** ausbilden können.

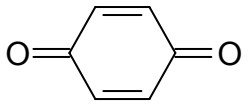
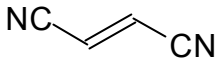
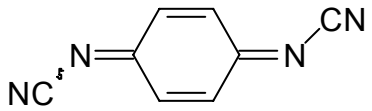
In der Dissertation von U. P. Seelbach ist bereits der Einfluss der molekularen Naphthalinpinzette **8b** auf die Reaktionsgeschwindigkeit der *retro*-Diels-Alder-Reaktion des Adduktes von Fumarodinitril und Furan untersucht worden.[73] Dabei hatte sich gezeigt, dass diese Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** beschleunigt wird (Reaktion bei 40°C in $CDCl_3$: Umsatz ohne Pinzette **8b** 81%, Umsatz mit Pinzette **8b** 87%). Daraus ergab sich die Fragestellung, ob die Diels-Alder-Reaktion, also die Umkehrreaktion zur *retro*-Diels-Alder-Reaktion, auch beschleunigt wird.

Zunächst musste ein geeignetes System zur Untersuchung der Kinetik einer Diels-Alder-Reaktion in Gegenwart der Diacetoxypinzette **8b** ausgewählt werden. Dabei war es von entscheidender Bedeutung, dass das Dienophil und auch das Dien möglichst klein gewählt werden, damit der Übergangszustand, der durchlaufen wird, auch von der Pinzette **8b** komplexiert werden kann. Weiterhin sollte eines der Substrate durch die Pinzette **8b** möglichst schwach komplexiert werden und die Reaktion bei Raumtemperatur gut zu verfolgen sein. Dazu wurde eine Vielzahl von Reaktionen getestet, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Für die kinetischen Untersuchungen wurden als Dienophile Fumarodinitril **52** und die chinoiden Substanzen *p*-Benzochinon **22** und Dicyanchinodiimin **53** gewählt. Von Fumarodinitril **52** und *p*-Benzochinon **22** war bereits bekannt, dass sie Komplexe mit der Pinzette **8b** bilden und das chinoide System **53** sollte aufgrund seiner positiven elektrostatischen Potentialoberfläche ebenfalls einen Komplex mit der Pinzette **8b** bilden. Dargestellt wurde **53** nach Literatur bekannter Synthesestrategie. Die Komplexassoziationskonstanten für die Komplexbildung der Diacetatpinzette mit den Dienophilen **52** und **22** war bereits zu K_a = 20 M^{-1} für beide Systeme bestimmt worden. [73] Die Assoziationskonstante K_a und die maximal komplex-induzierten Verschiebungen des

Komplexes **53@8b** wurden mit Hilfe einer Verdünnungstitration bestimmt, da die Signale des Dicyanchinodiimins im Spektrum einer 1:1-Mischung aus der Pinzette **8b** und dem Substrat **53** durch Linienverbreiterung kaum noch zu detektieren sind. Daher wurde wie schon vorher beschrieben auch hier die chemische Verschiebung der Rezeptorsignale von **8b** mit zunehmender Verdünnung einer 1:1-Mischung aus Rezeptor und Substrat verfolgt.
Mit einer resultierenden Assoziationskonstante von K_a = 6000 M^{-1} ist dieser Rezeptor-Substrat-Komplex **53@8b** also deutlich stabiler als die Komplexe der Pinzette **8b** mit den Substraten **52** und **22**.

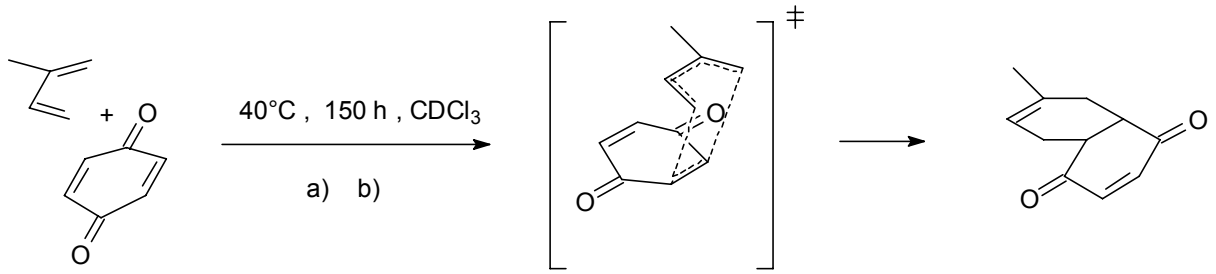
Tabelle 2.24: Assoziationskonstanten K_a und Gibbs-Enthalpien der Assoziation ΔG der ausgewählten Dienophile.

Substrat		K_a [M^{-1}]	$-\Delta G$ [kcal/mol]
	**22**	20	1.77
	**52**	20	1.77
	**53**	6000	5.15

Als Dien wurde eines der kleinsten möglichen Diene, das Isopren **54,** gewählt. Die ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchung einer 1:1-Mischung aus Isopren **54** und der Pinzette **8b** zeigte keine signifikanten Hochfeldverschiebungen der Protonen von **54** und damit keine Komplexbildung.
Nun wurden die Diels-Alder-Reaktionen von **22**, **52** und **53** mit **54** jeweils in Abwesenheit und in Anwesenheit der Pinzette **8b** untersucht, um zu überprüfen, ob die Pinzette **8b** tatsächlich enzymmimetischen Einfluss auf die Reaktionen hat.

2.4.2.1 Reaktion von *p*-Benzochinon **22** mit Isopren **54**

Zunächst wurde die Reaktion von *p*-Benzochinon **22** und Isopren **54** in Abwesenheit und danach in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 40° C durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt.



54 **22** **55**

a) Umsatz ohne **8b**	96.5 %
b) Umsatz mit **8b**	93.7 %

Abb. 2.133: Diels-Alder-Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0125 M) mit *p*-Benzochinon **22** (c_0 = 0.125 M) zum Diels-Alder-Addukt **55** in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.0125 M) in $CDCl_3$ bei 40°C.

In Abbildung 2.134 sind die Konzentrations-Zeit-Verläufe des Isoprens **54**, des *p*-Benzochinons **22** und des entstehenden Isopren-*p*-Benzochinon-Adduktes **55** für die Reaktion mit und ohne Pinzette **8b** vergleichend dargestellt.

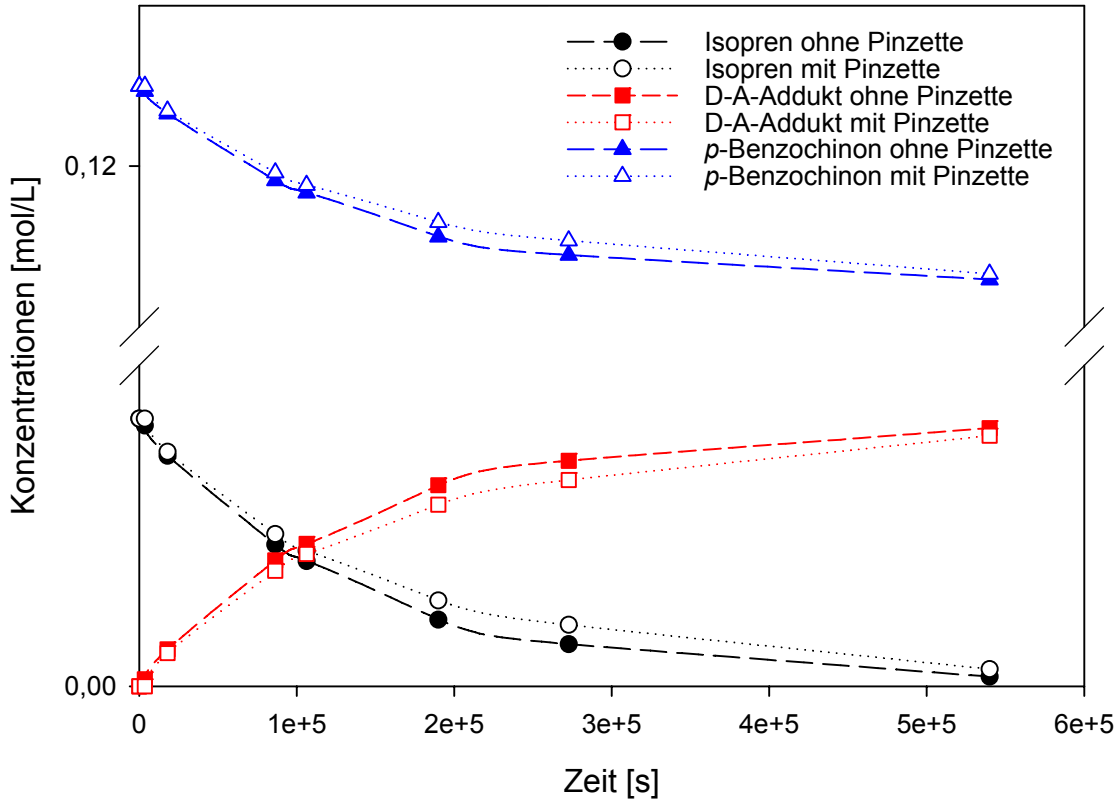


Abb. 2.134: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0125 M) mit *p*-Benzochinon **22** (c_0 = 0.125 M) zum Diels-Alder-Addukt **55** in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.0125 M) in $CDCl_3$ bei 40°C.

Wie man erkennt, ergibt sich nur ein leichter Unterschied der Kurvenverläufe, also wird die Gesamtreaktion qualitativ kaum durch die Pinzette beeinflusst, obwohl das Substrat *p*-Benzochinon **22** von der Pinzette **8b** komplexiert wird (K_a = 20 M^{-1}). Die Reaktion scheint aber leicht verlangsamt zu werden in Anwesenheit der Pinzette **8b**. Zu bemerken ist hier, dass basierend auf der Dissertation von U. P. Seelbach in diesem ersten Experiment das *p*-Benzochinon **22**, also das Substrat welches komplexiert wird, im Überschuss vorgelegt wurde. [73] Zur besseren Auswertung der kinetischen Daten nach pseudo-erster Ordnung wäre es allerdings besser gewesen, das Substrat Isopren **54** im Überschuss vorzulegen, welches nicht durch die Pinzette **8b** komplexiert wird. Für die Reaktion ohne Pinzette wurde nach einer Auswertung pseudo-erster Ordnung eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von k = $5.16 \cdot 10^{-5}$ $M^{-1}s^{-1}$ ermittelt. Da der Unterschied der experimentell ermittelten Daten für die Reaktion mit bzw. ohne Pinzette **8b** so gering ist, wurde hier auf eine genauere Auswertung der kinetischen Daten durch das Kinetik-Simulationsprogramm Kintecus verzichtet.

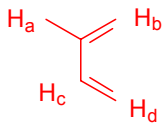
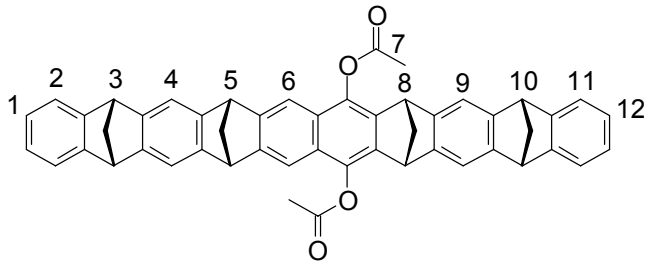
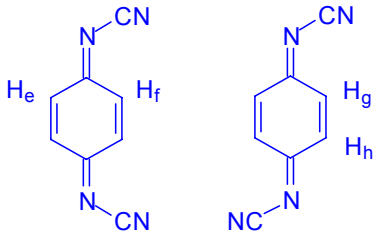
2.4.2.2 Reaktion von Dicyanchinodiimin **53** mit Isopren **54**

Da bei der Reaktion des schwach komplexierenden Gastes *p*-Benzochinon **22** kaum ein Effekt auf die Geschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion in Gegenwart der Pinzette **8b** beobachtet werden konnte, wurde nun ein chinoides System als Edukt ausgewählt, welches durch stärker elektronenziehende Gruppen evtl. besser komplexieren sollte. Dazu wurde das Dicyanchinodiimin **53** synthetisiert. [177, 178] Durch eine Verdünnungstitration ergab sich für dieses Substrat **53** eine starke Komplexierung mit der Pinzette **8b** mit einer Assoziationskonstante K_a von 6000 M^{-1}.

Die Diels-Alder-Reaktion eines *syn-anti*-Gemisches (40% syn / 60% anti) des Dicyanchinodiimins (DCNQI) **53** mit Isopren **54** zum Diels-Alder-Addukt **56** ergibt vier verschiedene Produkte, die NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Da es in dieser Arbeit nicht um die Synthese neuer Verbindungen, sondern vielmehr auf die Kinetik der Reaktion ankam, wurde das Produktgemisch hier nicht weiter aufgearbeitet bzw. charakterisiert.

Nun wurde diese Diels-Alder-Reaktionen in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** durchgeführt.

Verfolgt man die Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** NMR-spektroskopisch, so kann die Abnahme des Isoprens **54** sehr gut verfolgt werden, wohingegen die Produktbildung nicht zu verfolgen ist, da das Produkt **56** ausfällt. Auch die Abnahme des komplexierten Substrates **53** kann nicht gut verfolgt werden, da die Signale am Anfang der Reaktion sehr breit sind, was in Abb. 2.135 gut zu erkennen ist.

		
54	**8b**	**53**

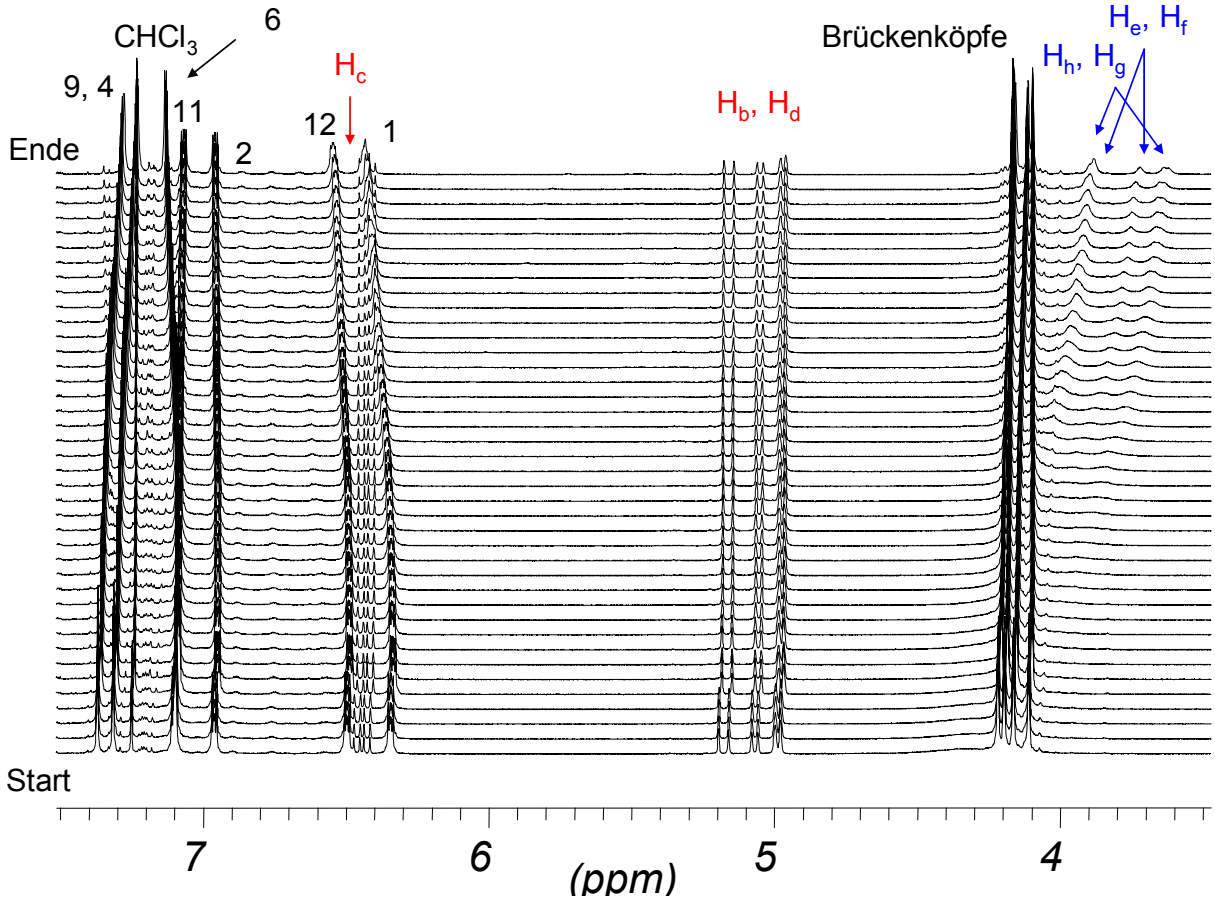
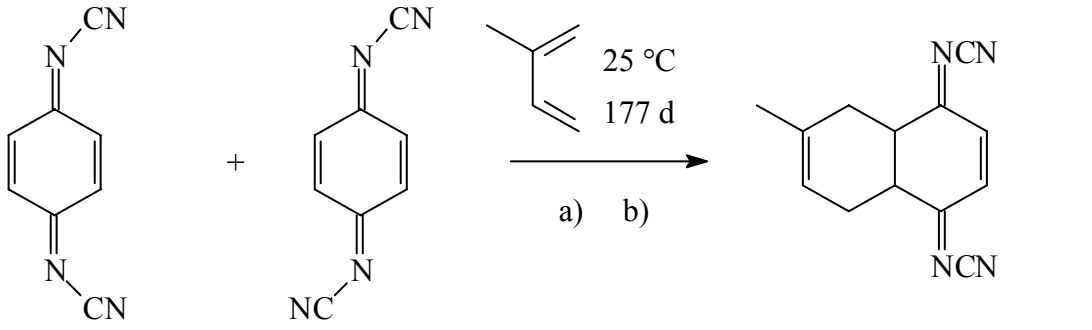


Abb. 2.135: ^{1}H-NMR-Spektren der Reaktion von Isopren **54** (rot) mit Dicyanchinodiimin **53** (blau) in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ über den gesamten Zeitverlauf der Reaktion.

Weiterhin ist sehr schön zu erkennen, dass mit zunehmender Reaktionszeit immer mehr Edukt **53** in komplexierter Form vorliegt, da dieses ja mit der Zeit verbraucht wird, wobei die Pinzettenkonzentration von **8b** gleich bleibt.

In der folgenden Abbildung sind die Reaktion von **53** mit **54** und die erhaltenen Konzentrations-Zeit-Verläufe in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** vergleichend dargestellt.



syn *anti* *syn* - *anti* - Gemisch

53 **56**

a) Umsatz mit **8b** 61 %

b) Umsatz ohne **8b** 78 %

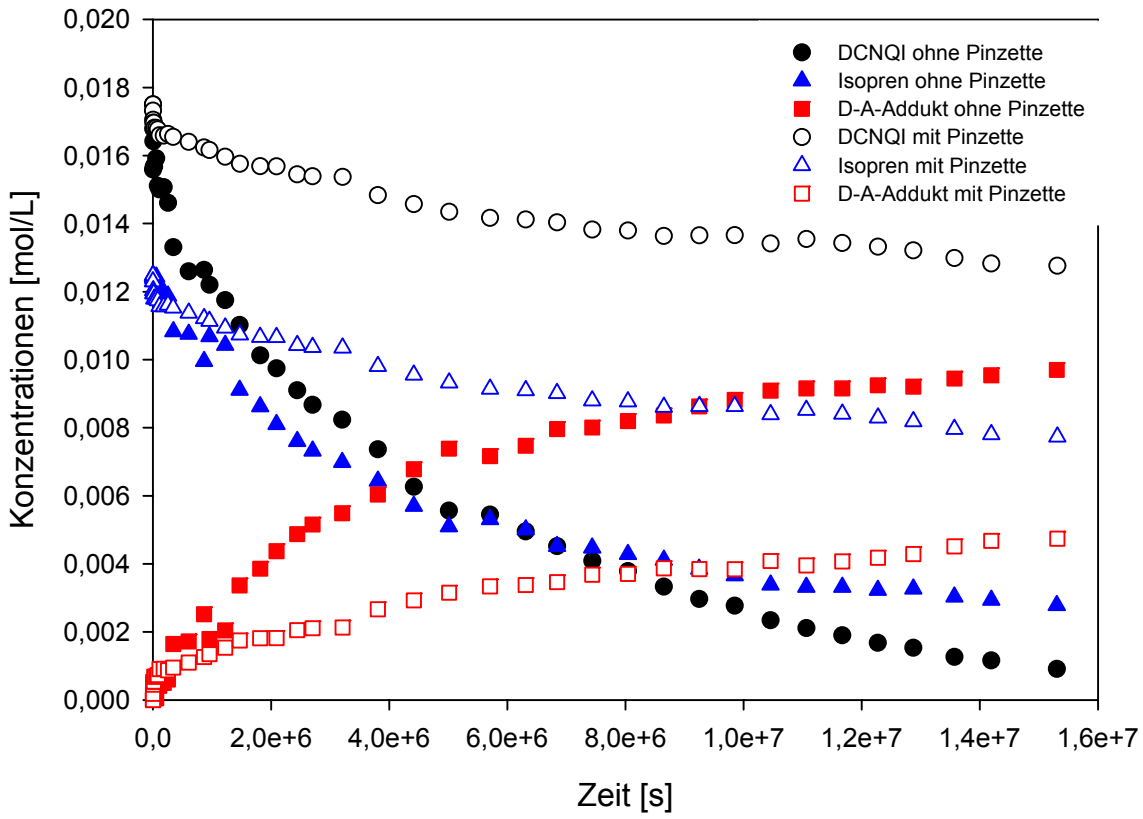


Abb. 2.136: Umsätze und Konzentrations-Zeit-Verläufe der Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0125 M) mit DCNQI **53** (c_0 = 0.0175 M) zum Diels-Alder-Addukt in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.014 M) in $CDCl_3$ bei 25°C.

Das Ergebnis dieses Vergleiches ist eine durch die Pinzette induzierte Inhibierung der Reaktion. Qualitativ wird die Gesamtreaktion bestehend aus katalysierter und unkatalysierter Reaktion verlangsamt, was ebenfalls in Abb. 2.136 sehr deutlich zu erkennen ist.

Die Reaktion von **53** und **54** wurde ohne Pinzette **8b** in Chloroform NMR-spektroskopisch verfolgt und nach einer Kinetik zweiter Ordnung ausgewertet. Es ergab sich ein Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = 1.9 \pm 0.1 \cdot 10^{-5}$ $M^{-1}s^{-1}$. Mit diesem Wert für die unkatalysierte Reaktion und der bereits unabhängig ermittelten Assoziationskonstanten für das Substrat **53** ($K_a = 6000$ M^{-1}) und dem Produkt **56** ($K_a < 1$ M^{-1}) konnte das Kinetikschema für die Gesamtreaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** aufgestellt werden.

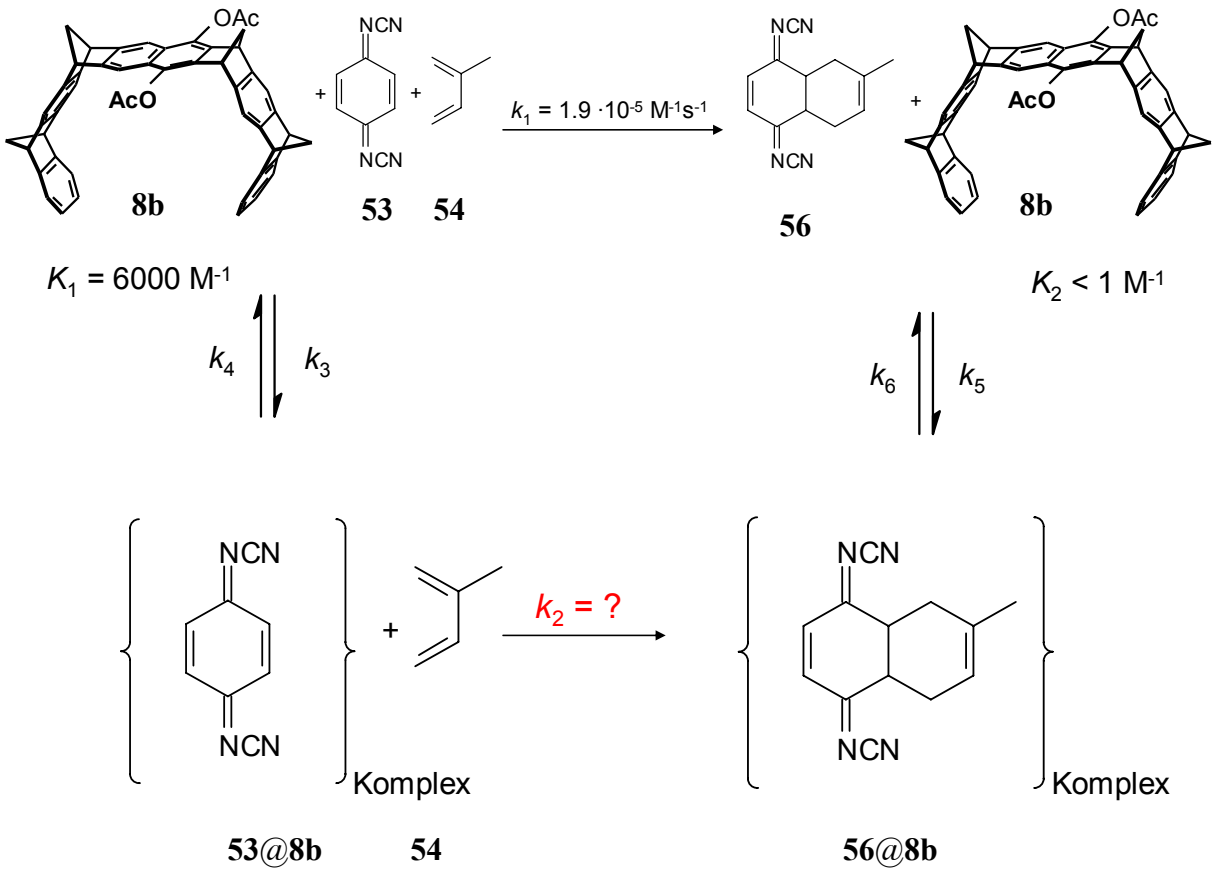


Abb. 2.137: Kinetikschema der Diels-Alder-Reaktion von **53** mit **54** in Anwesenheit der Pinzette **8b**.

Für diese Reaktion wurde eine Anpassung der experimentell ermittelten Daten an das Kinetikschema mit den bekannten Werten unter Verwendung des Kinetik-Simulationsprogrammes Kintecus[174, 175] vorgenommen. Allerdings wurden in diesem Fall nur die Produktbildung und die Abnahme der Konzentration des Isoprens **54** angepasst, da die Signale, die dem Edukt **53** zugeordnet werden, während der Reaktion sehr breit sind, so dass

ihre chemische Verschiebung nicht bestimmt werden kann. Aus diesem Grund konnte der komplexierte Anteil des Dicyanchinodiimins **53** über die zeitabhängige chemische Verschiebung während der Reaktion hier nicht bestimmt werden. Folglich waren auch die Konzentrationsverläufe der freien Pinzette **8b** und des freien Substrates **53** nicht zu ermitteln. In der folgenden Abbildung ist die Anpassung dargestellt.

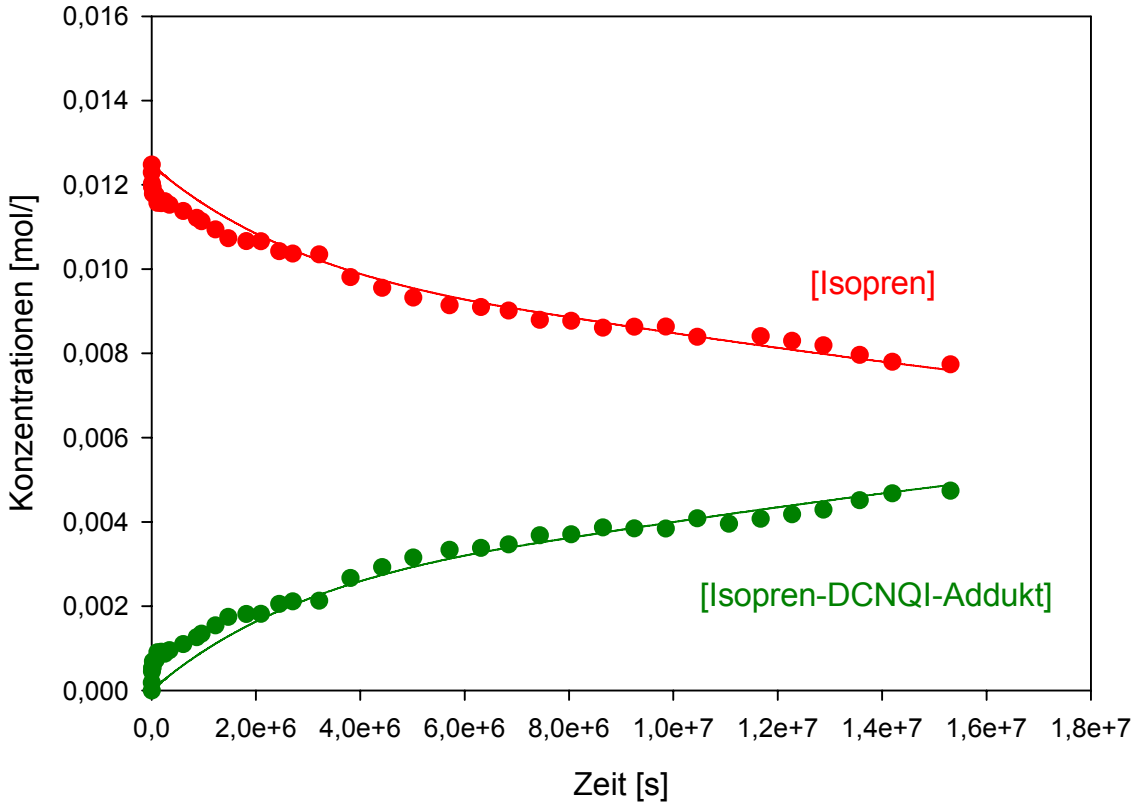


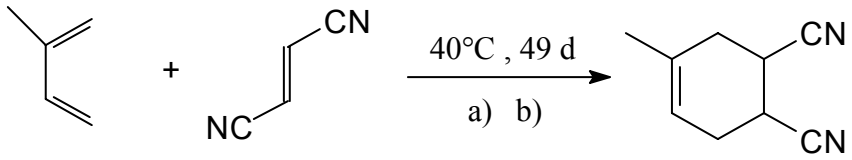
Abb. 2.138: Experimentelle (Symbol) und simulierte (durchgezogene Linie) Konzentrations- Zeit-Verläufe ausgewählter Spezies bei der Reaktion von Dicyanchinodiimin **53** mit Isopren **54** zum Diels-Alder-Addukt **56** in Gegenwart der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25 °C.

Es ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 1.58 \cdot 10^{-6}\ M^{-1}s^{-1}$ für die Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** und damit eine Inhibierungsrate $k_1/k_2 = 12$.

2.4.2.3 Reaktion von Fumarodinitril **52** mit Isopren **54**

Aus der Dissertation von U. P. Seelbach war bereits bekannt, dass Fumarodinitril **52** einen Wirt-Gast-Komplex mit der Pinzette **8b** mit einer Assoziationskonstante von K_a = 20 M^{-1} bildet. [73] Daher wurde hier auch die Diels-Alder-Reaktion von Fumarodinitril **52** mit Isopren **54** untersucht. Dabei wurden äquimolare Mengen von Isopren **54** und Fumarodinitril **52** in 0.8 ml $CDCl_3$ vorgelegt und die Reaktion in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.0127 M) untersucht.

Es wurde sowohl die Eduktabnahme als auch die Produktzunahme NMR-spektroskopisch verfolgt. Dabei ergab sich aber kein signifikanter Unterschied in der Bildungs- bzw. Abbaugeschwindigkeit (vgl. Abb. 2.139). Also hat die Pinzette qualitativ gesehen auch auf diese Reaktion keinerlei Auswirkung, obwohl das Edukt **52** schwach komplexiert wird (K_a = 20 M^{-1}).



54 **52** **57**

a) Umsatz mit Pinzette **8b** 21.1 %

b) Umsatz ohne Pinzette **8b** 21.7 %

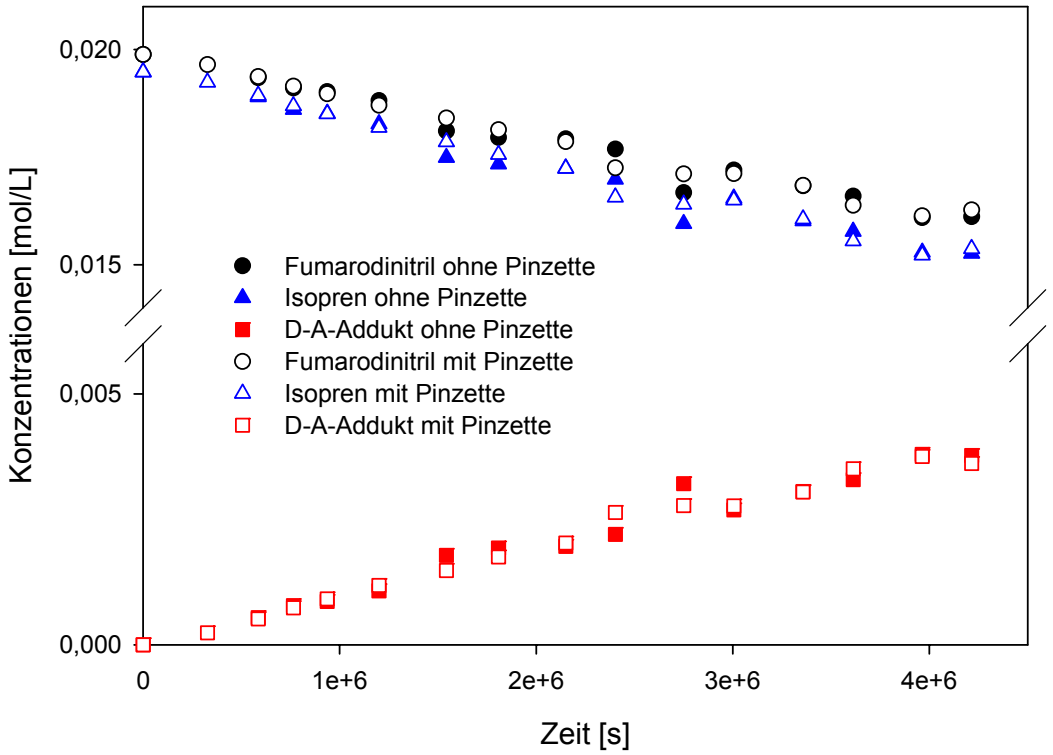


Abb. 2.139: Umsatz und Konzentrations-Zeit-Verläufe der Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0195 M) mit Fumarodinitril **52** (c_0 = 0.0199 M) zum Diels-Alder-Addukt **57** in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.0127 M) in $CDCl_3$ bei 40°C.

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 für die Reaktion ohne Pinzette konnte nach dem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung zu $3.4 \cdot 10^{-6}$ $M^{-1}s^{-1}$ bestimmt werden. Da aber experimentell keinerlei Unterschied in der Geschwindigkeit der Reaktion in Anwesenheit bzw. Abwesenheit der Pinzette beobachtet wurde, wurde auch in diesem Fall auf eine weitere Auswertung der Daten mittels Kintecus verzichtet.

2.4.2.4 Diskussion

Die Diels-Alder-Reaktion von *p*-Benzochinon **22** und Isopren **54** wird qualitativ gesehen durch die Pinzette **8b** kaum beeinflusst. Die experimentellen Daten lassen aber eine leichte Inhibierung der Reaktion durch die Pinzette **8b** vermuten.

Die Reaktion des wesentlich elekronenärmeren Substrates DCNQI **53** mit Isopren **54** bestätigt diese Annahme. Es kommt zu einer Inhibierung der Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b**, die in diesem Fall aber auch schon qualitativ beobachtet werden konnte. Das Gibbs-Enthalpie-Diagramm zeigt den Vergleich der katalysierten und unkatalysierten Reaktion.

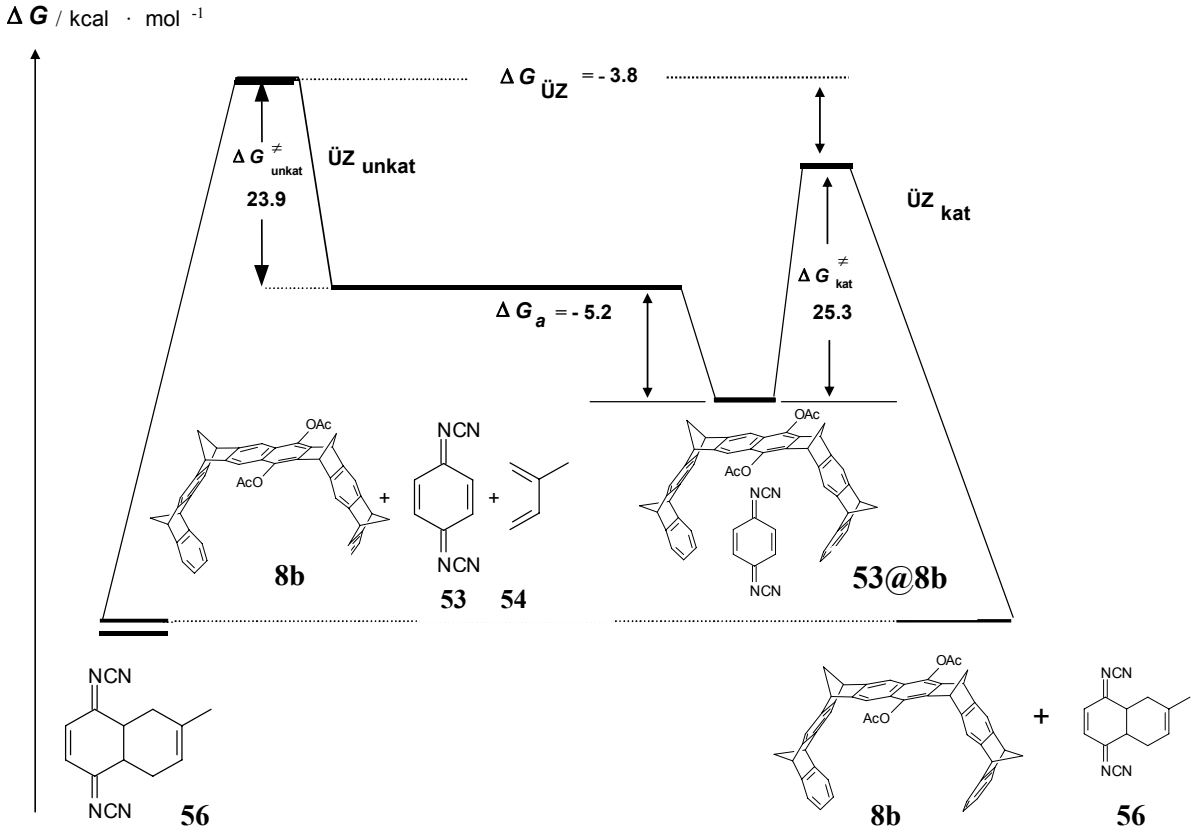


Abb. 2.140: Gibbs-Enthalpie-Schema der Diels-Alder-Reaktion von DCNQI **53** mit Isopren **54** in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C.

In Anwesenheit der Pinzette wird der Übergangszustand der Reaktion von **53** und **54** deutlich stabilisiert ($\Delta G_{ÜZ}$ = -3.8 kcal/mol). Es ergibt sich allerdings eine Verzögerung dieser Reaktion mit einer Rate von k_1/k_2 = 12, da die Pinzette **8b** mit dem Substrat **53** einen stabilen Komplex

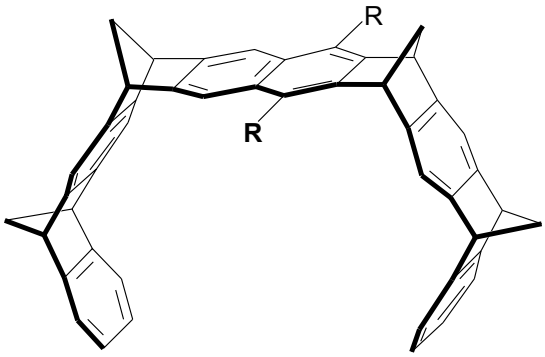
ausbildet (ΔG_a = -5.2 kcal/mol) und somit der Energiegewinn durch die Stabilisierung des Substrates überkompensiert wird.

Für die Reaktion von Fumarodinitril **52** mit Isopren **54** zeigte sich wie für die Reaktion von *p*-Benzochinon **22** mit Fumarodinitril **52** keinerlei Einfluss der Pinzette **8b** auf die Reaktionsgeschwindigkeit, obwohl auch hier, nach den zuvor gewonnenen Ergebnissen, eine leichte Verzögerung der Reaktion zu vermuten gewesen wäre.

3. Zusammenfassung und Ausblick

3.1 Einfluss der Pinzette auf die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften von dendritisch substituierten 4, 4'-Bipyridinium-Salzen

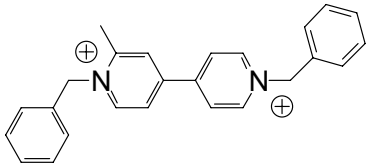
Die spektroskopischen und elektrochemischen Untersuchungen einer Auswahl von Bipyridinium-Salzen mit variierendem Substitutionsmuster (Abb. 3.2) und ihrer Komplexe mit der Pinzette **8a** bzw. **8b** (Abb. 3.1) lassen folgende Schlussfolgerungen zu.



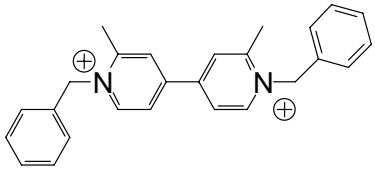
R = OAc: **8b**

R = H: **8a**

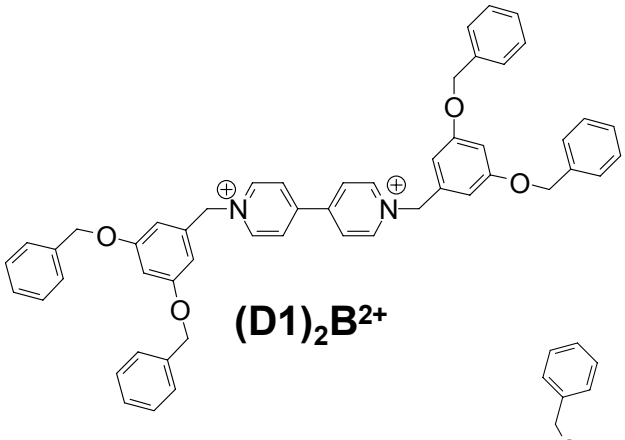
Abb. 3.1: Die für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendeten Pinzetten.



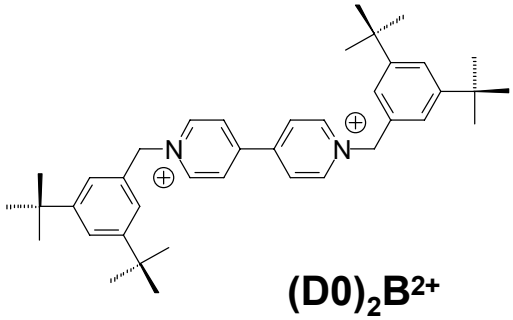
$(D0')_2MeB^{2+}$



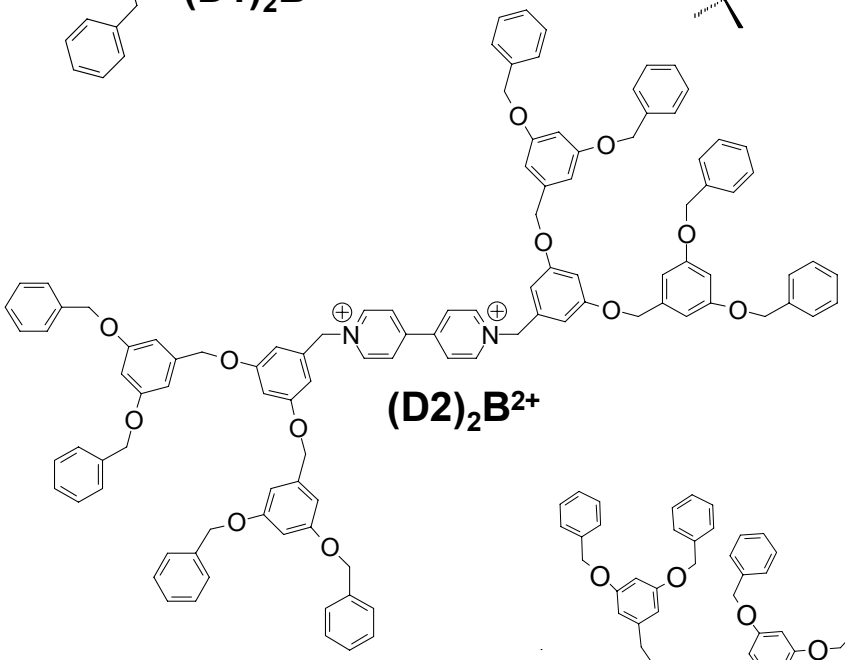
$(D0')_2Me_2B^{2+}$



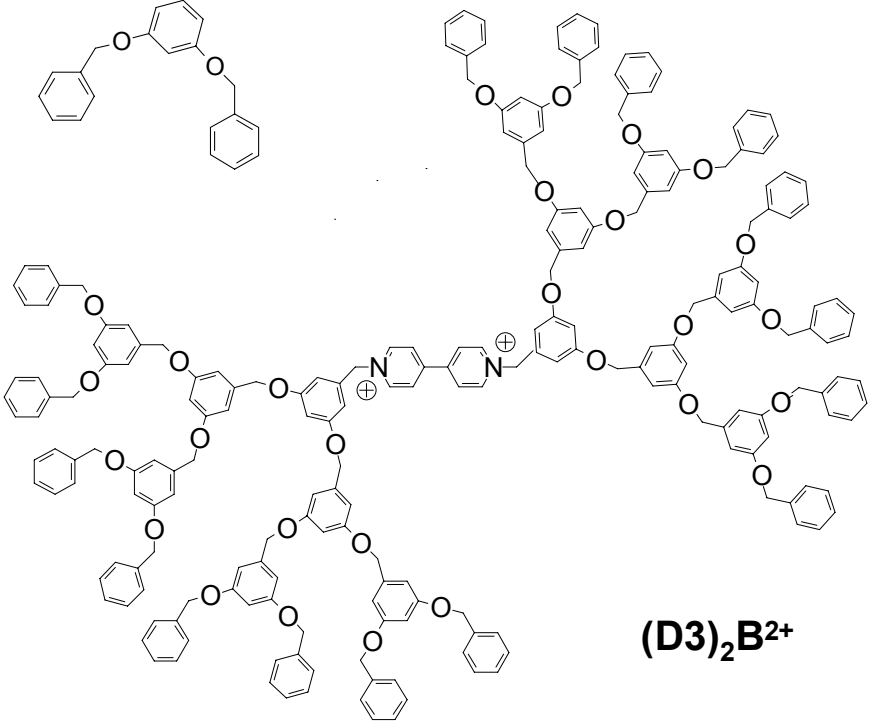
$(D1)_2B^{2+}$



$(D0)_2B^{2+}$



$(D2)_2B^{2+}$



$(D3)_2B^{2+}$

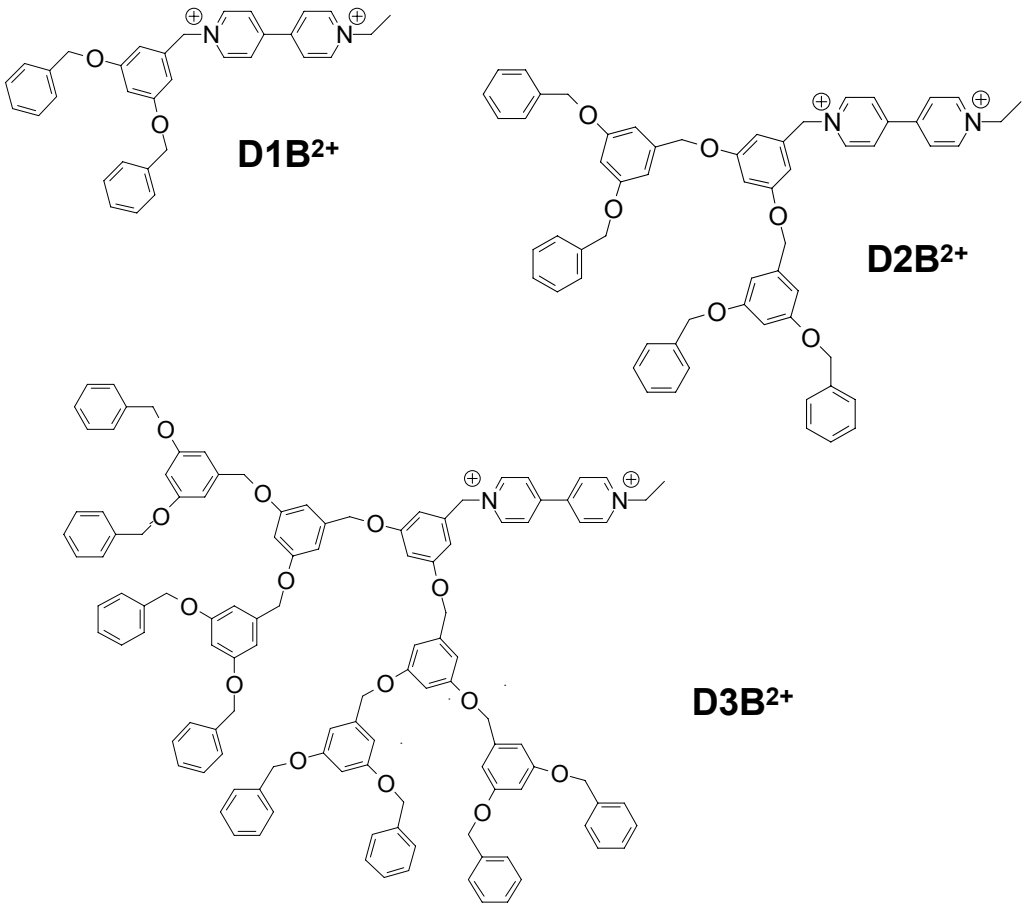
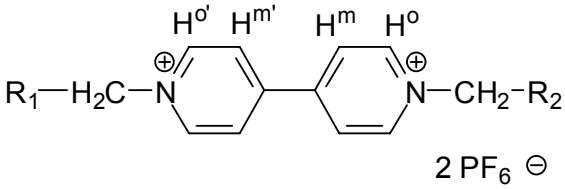


Abb. 3.2: Die für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendeten dikationischen Bipyridinium-PF_6-Salze.

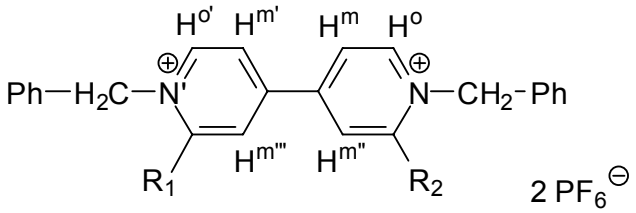
NMR- und fluoreszenzspektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass die Diacetoxypinzette **8b** und die reine Kohlenwasserstoff-Pinzette **8a** stabile Komplexe mit verschiedenen Bipyridinium-Salzen bilden. Dabei wird der 4,4'-Bipyridinium-Kern in der Pinzettenkavität eingeschlossen. Dies konnte durch die Hochfeldverschiebungen der Gast Signale H^o, H^m und N^+CH_2 bzw. durch die Löschung der Fluoreszenz der Pinzette im Komplex eindeutig nachgewiesen werden. Mittels Job-Plot-Analyse konnte bestätigt werden, dass es in allen Fällen zur Ausbildung eines 1:1-Komplexes aus Wirt und Gast kommt. Da aber die Signale beider Pyridinium-Ringe deutliche Hochfeldverschiebungen im Komplex mit der Pinzette **8b** erfahren, wurde für diese Systeme ein Shuttle-Prozess postuliert, in dem die Pinzette erst den einen und dann den zweiten Pyridinium-Ring in ihrer Kavität einschließt. Die erhaltene Kristallstrukturanalyse des 1:1-Komplexes $\mathbf{(D_0)_2B^{2+}@8b}$ zeigt eine Momentaufnahme des Shuttle-Prozesses, in der sich ein Pyridinium-Ring in der Kavität der Pinzette befindet und der andere außerhalb. In der folgenden Tabelle sind alle in dieser Arbeit ermittelten Assoziationskonstanten K_a und maximal komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3.1: Assoziationskonstanten K_a und komplex-induzierte ^{1}H-NMR Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ der Protonen der Bipyridinium-Salze im Komplex mit der Diacetatpinzette **8b** bei 25 °C.



Gast	K_a [10^3M^{-1}]	$\Delta\delta_{max}$ [ppm]					
		H^o	$H^{o'}$	H^m	$H^{m'}$	N^+-$C\underline{H}_2$	N^+-$C\underline{H}_2CH_3$
D1B^{2+}	29[a] ; 34[a,g]	0.79[a]	2.93[a]	2.41[a]	3.19[a]	0.19[a]	1.23[a]
(R_1 = CH_3, R_2 = D1)	1.5 [d]	1.47 [d]	1.60 [d]	2.99 [d]	3.59 [d]	0.29 [d]	0.51 [d]
		0.4[b]	0.35[b]	0.8[b]	0.8[b]	0.06[b]	0.09[b]
D2B^{2+}	16[a] ; 22[a,g]	0.61[a]	-[c]	-[c]	-[c]	0.13[a]	0.72[a]
(R_1 = CH_3, R_2 = D2)		0.4[b]	0.52[b]	1.0[b]	1.0[b]	0.09[b]	0.08[b]
D3B^{2+}	16[g]	-[c]	-[c]	-[c]	-[c]	-[c]	-[c]
(R_1 = CH_3, R_2 = D3)							
(D1)$_2$B^{2+}	27[g]						
(R_1 = R_2 = D1)	1.6 [d]	1.35 [d]		-[c]		0.28 [d]	
(D2)$_2$B^{2+}	18[g]	nicht untersucht					
(R_1 = R_2 = D2)							
(D3)$_2$B^{2+}	9[g]	-[c]		-[c]		-[c]	-[c]
(R_1 = R_2 = D3)							
(D0)$_2$B^{2+}	8.4 [a]	0.91[a]		3.22[a]		0.17[a]	
(R_1 = R_2 = D0)	0.73 [f]	1.01 [f]		4.12 [f]		0.20 [f]	
	0.50 [e]	0.98 [e]		3.49 [e]		0.07 [e]	

Tabelle 3.1: Assoziationskonstanten K_a und komplex-induzierte ^{1}H-NMR Verschiebungen
(Fortsetzung) $\Delta\delta_{max}$ der Protonen der Bipyridinium-Salze im Komplex mit der Diacetatpinzette **8b** bei 25 °C.



Gast	K_a [10^3M^{-1}]	$\Delta\delta_{max}$ [ppm]								
		H^o	$H^{o'}$	H^m	$H^{m'}$	$H^{m'''}$	$H^{m''}$	N^+-C<u>H</u>$_2$	N'^+-C<u>H</u>$_2$	C<u>H</u>$_3$
(D0')$_2$MeB^{2+} (R_1 = H, R_2 = CH_3)	2.4 [f]	0.33 [f]	1.96 [f]	1.86 [f]	3.82 [f]	1.75 [f]	0.12 [f]	0.44 [f]	0.02 [f]	
(D0')$_2$Me$_2$B^{2+} (R_1 = R_2 = CH_3)	0.14 [f]	1.13 [f]		1.38 [f]		1.40 [f]		0.57 [f]		0.3 [f]

[a] in CD_2Cl_2
[b] $\Delta\delta_{obs}$ in Aceton-d_6 mit [**8b**] = 7.1 · 10^{-4} M und [**D1B^{2+}**] = 7.4 ·10^{-4} M oder [**D2B^{2+}**] = 7.6 ·10^{-4} M
[c] nicht detektierbar wegen Signalverbreiterung
[d] in CD_2Cl_2/Aceton-d_6 1:2
[e] in Acetonitril-d_3 / CD_2Cl_2 4:1
[f] in $CDCl_3$/Aceton-d_6 1:2
[g] Fluoreszenz-spektroskopische Titration

Die Assoziationskonstanten, die sowohl NMR- als auch Fluoreszenz-spektroskopisch ermittelt wurden stimmen sehr gut überein und liegen für Dichlormethan in einer Größenordnung von $K_a \approx 10^4$ M^{-1}. Die Stabilität der Komplexe ist allerdings sehr stark lösungsmittelabhängig, da die ermittelten Assoziationskonstanten um mehr als eine Größenordnung abnehmen, wenn das unpolare Dichlormethan gegen das wesentlich polarere Aceton ausgetauscht wird. Dies lässt sich mit der Konkurrenz der Solvatation durch dieses Lösungsmittel mit der Komplexierung der verschiedenen Bipyridinium-Salze durch die Pinzette **8b** erklären.

Das Substitutionsmuster hat ebenfalls einen ausgeprägten Einfluss auf die Komplex-Stabilität. Dabei wurde zunächst der Einfluss von Substituenten untersucht, die direkt an den Bipyridinium-Ringen angebunden sind. Die Einführung einer Methylgruppe in *ortho*-Stellung zum Stickstoff an einem Pyridinium-Ring führte, im Vergleich zum unsubstituierten

Bipyridinium-Salz **$(D0)_2B^{2+}$,** zu einer Zunahme der Komplexstabilität. Der Shuttle-Prozess findet hier nur noch eingeschränkt statt, da die Pinzette den unsubstituierten Ring, der sterisch weniger anspruchsvoll ist, bevorzugt bindet; dies wird durch die nun unterschiedlichen komplex-induzierten Verschiebungen der Signale der H^o, H^m und N^+CH_2-Protonen in den beiden Ringen bestätigt. Die Einführung der zweiten Methylgruppe führt im Vergleich zu **$(D0)_2B^{2+}$** zu einer deutlichen Abnahme der Komplexstabilität, da die Pinzette **8b** nun einen Ring mit einer sterisch anspruchsvollen Methylgruppe in ihre Kavität einbinden muss. Der Shuttle-Prozess findet für dieses System aber wieder uneingeschränkt statt.

Im zweiten Fall wurden ein oder zwei dendritische Reste an die N^+-CH_2-Gruppe angebunden, die sich bei der Komplexbildung außerhalb der Kavität befinden.

Die dendritischen Reste, die nicht direkt am Bipyridinium-Kern eingeführt wurden, sondern an die N^+-CH_2 Gruppe angekoppelt sind, haben ebenfalls einen erheblichen Einfluss auf die Struktur und Stabilität der Komplexe. Mit zunehmender Größe der dendritischen Reste ergibt sich für die unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze eine Abnahme der Stabilität. Dieser Effekt wird - in stärkerer Ausprägung - auch für die symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze beobachtet. Zurückzuführen ist die Abnahme der Stabilität auf einen intramolekularen Rückfaltungsprozess der dendritischen Reste in Richtung des Bipyridinium-Kerns, um diesen durch intramolekulare Solvatation zu stabilisieren. Es ergibt sich also eine intramolekulare Konkurrenz zur intermolekularen Stabilisierung des Bipyridinium-Kations durch die Wirt-Gast-Komplexierung mit der Pinzette **8b**. Aus diesem Grund wird auch hier für die unsymmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze eine Bevorzugung des unsubstituierten Ringes beobachtet, da die komplex-induzierten chemischen Verschiebungen der relevanten Protonen des unsubstituierten Ringes deutlich größer sind.

Neben den Untersuchungen der thermodynamischen Eigenschaften konnten durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie auch die kinetischen Eigenschaften der Komplexbildung der Pinzette **8b** mit Bipyridinium-Salzen untersucht werden. Dabei konnten zwei dynamische Prozesse nachgewiesen und ihre Aktivierungsbarrieren bestimmt werden. Der erste ist der Prozess der Dissoziation-Assoziation und der zweite der Shuttle-Prozess.

In Tabelle 3.2 sind die für den Dissoziations-Assoziations-Prozess erhaltenen Gibbs-Enthalpie-Werte $\Delta G^{\neq}_{ass,}$ $\Delta G^{\neq}_{diss}$ und ΔG_{ass} zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3.2: Gibbs-Aktivierungsenergie der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ und Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ für die Komplexbildung zwischen der Pinzette **8a** bzw. **8b** und den Gast-Molekülen **(D0)$_2$B^{2+}**, **(D1)$_2$B^{2+}** und **D1B^{2+}**.

Komplex	$\Delta G^{\neq}_{diss}$ [kcal/mol]	ΔG_{ass} [kcal/mol]	$\Delta G^{\neq}_{ass}$ [kcal/mol]
(D0)$_2$B^{2+}@8b	12.6 [b,f]	-3.9 [b]	8.7 [b]
	13.0 [c,e]	-5.4 [c]	7.6 [c]
	12.2 [e, g]	-3.7 [g]	8.5 [g]
(D0)$_2$B^{2+}@8a	12.4 [b,e]	n.d.	n.d.
(D1)$_2$B^{2+}@8b	12.0 [d,f]	-4.4 [d]	7.6 [d]
D1B^{2+}@8b	10.5 [d,e]	-4.3 [d]	6.2 [d]

[a)] $\Delta G^{\neq}_{ass} = \Delta G^{\neq}_{diss} + \Delta G_{ass}$; [b)] in $CDCl_3$/ Aceton-d_6 1:2; [c)] in CD_2Cl_2;
[d)] in CD_2Cl_2/ Aceton-d_6 1:2; [e)] berechnet mittels der Unterschiede der Resonanz-Frequenzen bei der Koaleszenztemperatur;
[f)] ermittelt durch Linienform-Analyse und [g)] in Acetonitril-d_3/CD_2Cl_2 4:1

Die relativ hohen Werte für die Gibbs-Aktivierungsenergien der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ zeigen, dass zur Komplexbildung eine substantielle Aktivierungsbarriere überwunden werden muss. Dieser Prozess ist somit nicht diffusionskontrolliert. Die symmetrisch substituierten Substrate **(D0)$_2$B^{2+}** und **(D1)$_2$B^{2+}** werden von unten durch die Spitzen der Pinzette **8a** bzw. **8b** aufgenommen. Der seitliche Einschub würde zu einer stärkeren Verformung der Pinzettenstruktur führen, was energetisch ungünstiger ist, als die Aufnahme von unten. Die ermittelten Gibbs-Aktivierungsenergien der Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ liegen für alle symmetrisch substituierten Bipyridinium-Salze im Bereich zwischen 12 und 13 kcal/mol. Die Dissoziation ist nicht signifikant abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und auch die Abwesenheit der Acetoxygruppen bei der nackten Pinzette **8a** hat kaum Einfluss auf die Gibbs-Aktivierungsenergien.

Für das unsymmetrisch substituierte Bipyridinium-Salz **D1B^{2+}** wurde auf Grund der deutlich niedrigeren Gibbs-Aktivierungsenergien der Assoziation $\Delta G^{\neq}_{ass}$ und Dissoziation $\Delta G^{\neq}_{diss}$ postuliert, dass die Komplexbildung durch seitlichen Einschub über die CH_2-CH_3-Gruppe in die Pinzette erfolgt, da die Pinzette hier kaum deformiert wird, und damit die Energiebarriere deutlich niedriger ist.

Der zweite dynamische Prozess ist der Shuttle-Prozess, der ja durch die komplex-induzierten Verschiebungen in den Komplexen eindeutig nachgewiesen wurde. In der folgenden

Abbildung ist der Shuttle-Prozess für die Pinzette **8a** und dem *N,N*-Dimethyl-bipyridinium-Dikation $\mathbf{Me_2B^{2+}}$ schematisch dargestellt. Die Aktivierungsenergie für den Übergangszustand konnte mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie für den Komplex $\mathbf{(D1)_2B^{2+}@8b}$ zu $\Delta G^{\neq}$ = 9.2 kcal/mol bestimmt werden und für die Komplexe $\mathbf{D1B^{2+}@8b}$ und $\mathbf{(D0)_2B^{2+}@8b}$ zu < 10 kcal/mol abgeschätzt werden.

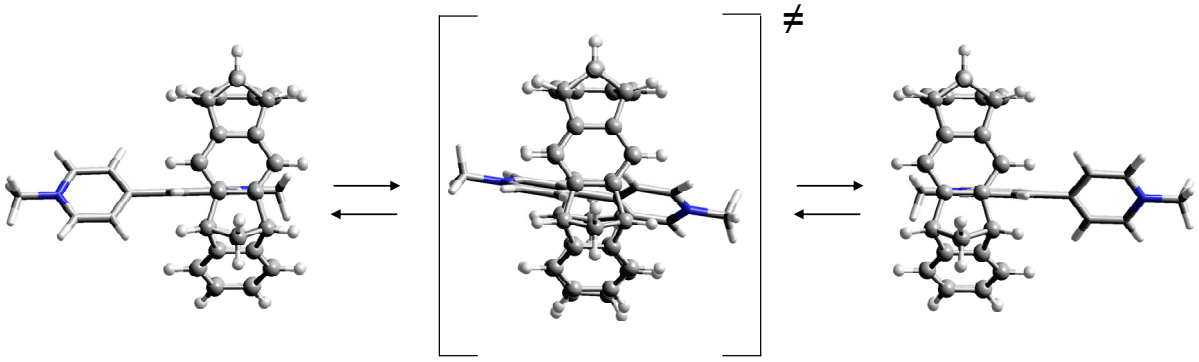


Abb. 3.3: Der Shuttle-Prozess der Pinzette **8a** entlang der Achse des *N,N*-Dimethyl-bipyridinium-Dikations $\mathbf{Me_2B^{2+}}$ berechnet mittels Kraftfeldmethoden (MMFF 94).

Im Falle des Komplexes $\mathbf{(D0)_2B^{2+}@8a}$ mit der nackten Pinzette **8a** konnte der Shuttle-Prozess bis zu einer Temperatur von 105°C nicht im ^{1}H-NMR-Spektrum „ausgefroren“ werden. Die Acetoxy-Gruppen haben demnach einen deutlichen Einfluss auf den Shuttle-Prozess und wirken wie eine Art Barriere für den Shuttle-Prozess. Die Berechnung des Shuttle-Prozesses mit der nackten Pinzette **8a** ergab mit $\Delta G^{\neq}$ = 8 kcal/mol ebenfalls einen niedrigeren Wert für die Aktivierungsenthalpie.

Bemerkenswert ist der Einfluss der Pinzette **8b** auf das elektrochemische Verhalten der dendritisch substituierten Bipyridinium-Salze. Mittels cyclovoltammetrischer Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die Werte für das Halbwellenpotential der ersten Ein-Elektronen-Reduktion zu deutlich negativeren Werten verschoben wird, was auf ausgeprägte Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen der Pinzette als Elektronen-Donor und den Bipyridinium-Salzen als Elektronen-Akzeptor zurückgeführt werden konnte. Die zweite Ein-Elektronen-Reduktion wird hingegen durch die Anwesenheit der Pinzette nicht beeinflusst. Offensichtlich wird der Komplex nach der ersten Reduktion gespalten. Dies konnte auf die Änderung der elektrostatischen Potentialoberfläche (EPS) zurückgeführt werden, die für das Bipyridinium-Radikalkation deutlich negativer ist. Damit ist die zur Komplexbildung

erforderliche Komplementarität der EPS der Pinzettenkavität und des Substrates nicht mehr gewährleistet.

Diese Spaltung ist allerdings reversibel und durch Oxidation kann der Komplex wieder ausgebildet werden, wie dies schematisch in Abb. 3.4 dargestellt ist.

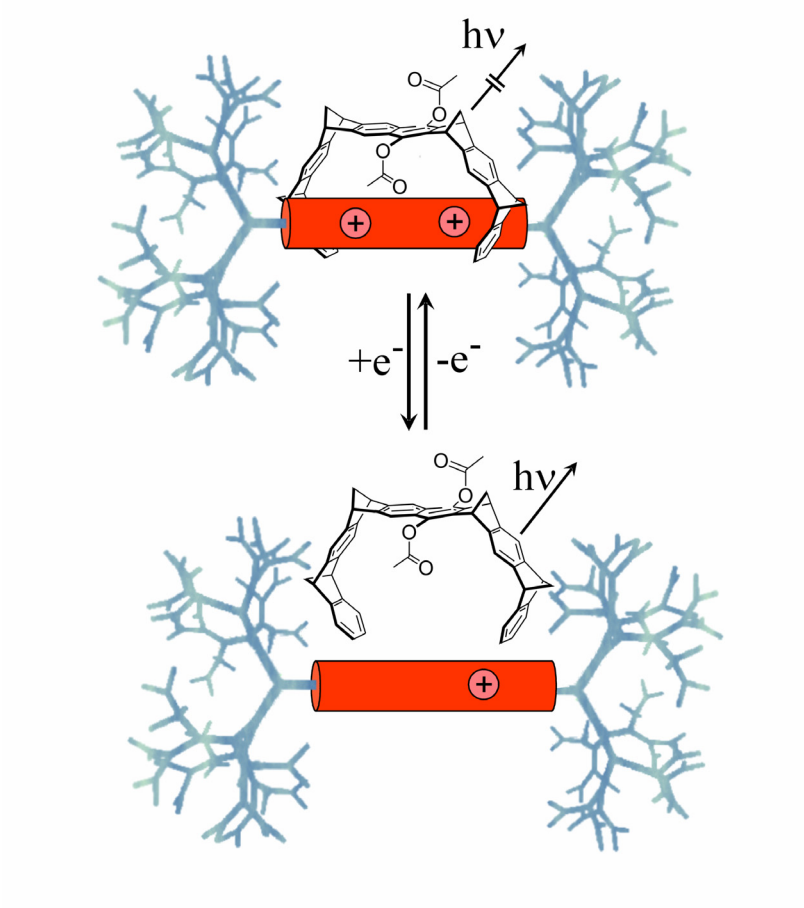


Abb. 3.4: Der elektrochemisch gesteuerte reversible Schaltprozess für die Komplexbildung der dendritisch substituierten Bipyridinium-Salze mit der Diacetatpinzette **8b**.

Durch die elektrochemisch induzierte Schaltung werden auch die fluoreszenz-spektroskopischen Eigenschaften beeinflusst. Für die reinen Bipyridinium-Salze wird die relativ starke Fluoreszenz der 1,3-Dimethylenbenzol-Einheiten durch Donor-Akzeptor Wechselwirkungen mit dem Bipyridinium-Kern vollständig gelöscht, wohingegen die reine Pinzette **8b** eine ausgeprägte Fluoreszenz zeigt. Durch die Komplexbildung mit den Bipyridinium-Salzen wird diese ebenfalls durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen gelöscht, so dass der Schaltprozess durch Beobachtungen der Fluoreszenz verfolgt werden kann.

Die elektrochemischen und fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen sind freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Prof. V. Balzani an der Universität Bologna durchgeführt worden. Die Dendrimere mit Bipyridinium-Kern wurden freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Prof. F. Vögtle (Universität Bonn) zur Verfügung gestellt.

3.2 Einfluss der Pinzette auf das Verhalten von Bipyridinium-Salzen in der Gasphase

Nach den Untersuchungen der Pinzette-Bipyridinium-Salz-Komplexe in Lösung konnte ihr Verhalten mittels Massenspektroskopie auch in der Gasphase untersucht werden. Diese MS-Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Schalley an der Universität Bonn untersucht.

Dabei hat sich gezeigt, dass die Pinzette **8b** auch in der Gasphase stabile 1:1-Komplexe mit den dendritischen Viologenen **(D0)$_2$B^{2+}** bis **(D2')$_2$B^{2+}** bildet.

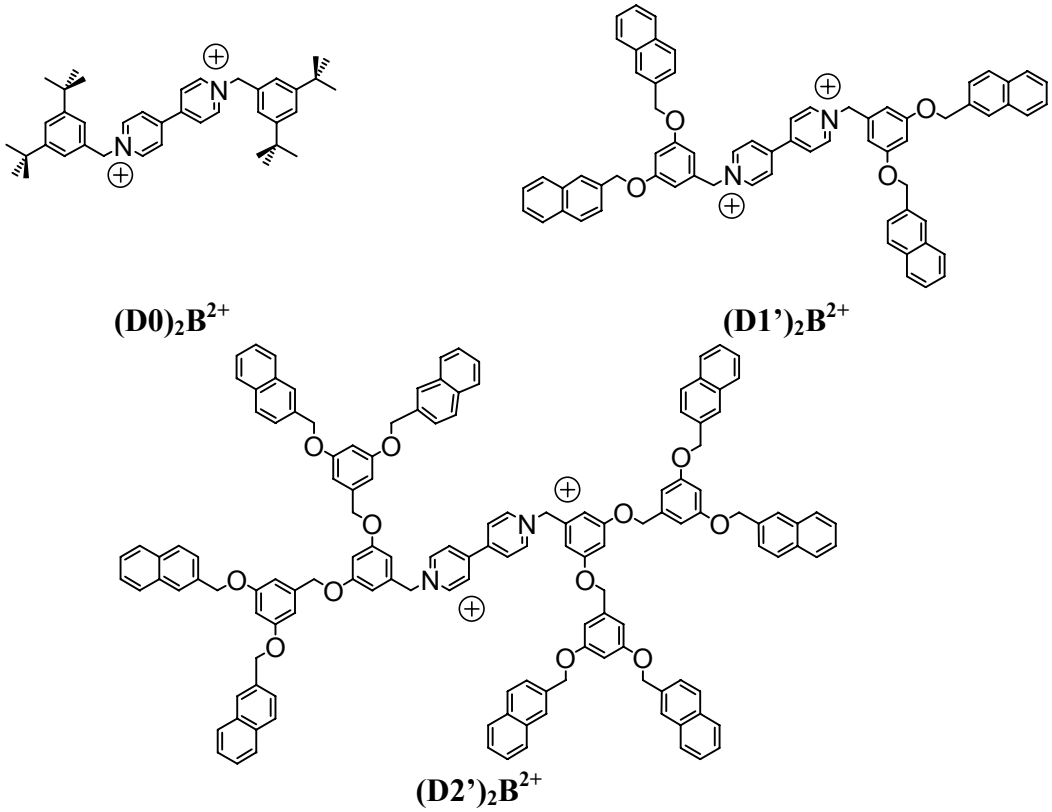


Abb. 3.5: Die in der Untersuchung verwendeten Viologene **(D0)$_2$B^{2+}**, **(D1')$_2$B^{2+}** und **(D2')$_2$B^{2+}**.

Die Pinzette **8b** stabilisiert dabei den dikationischen Gast, der ansonsten als isoliertes Dikation in der Gasphase instabil (**(D0)$_2$B^{2+}**) oder schwer erzeugbar (**(D1')$_2$B^{2+}**) ist, vermutlich durch Charge-Transfer-Wechselwirkungen, wie dies auch in Lösung beobachtet wurde. Ein bemerkenswert klarer dendritischer Effekt auf die Fragmentierungen der Komplexe zeigt sich im Stoßexperiment. Die Fragmentierungsmuster verändern sich völlig

von der Modellsubstanz **(D0)$_2$B^{2+}** und dem dendritisch substituierten Bipyridinium-Salz der ersten Generation zu dem Bipyridinium-Salz mit dendritischen Resten der zweiten Generation.

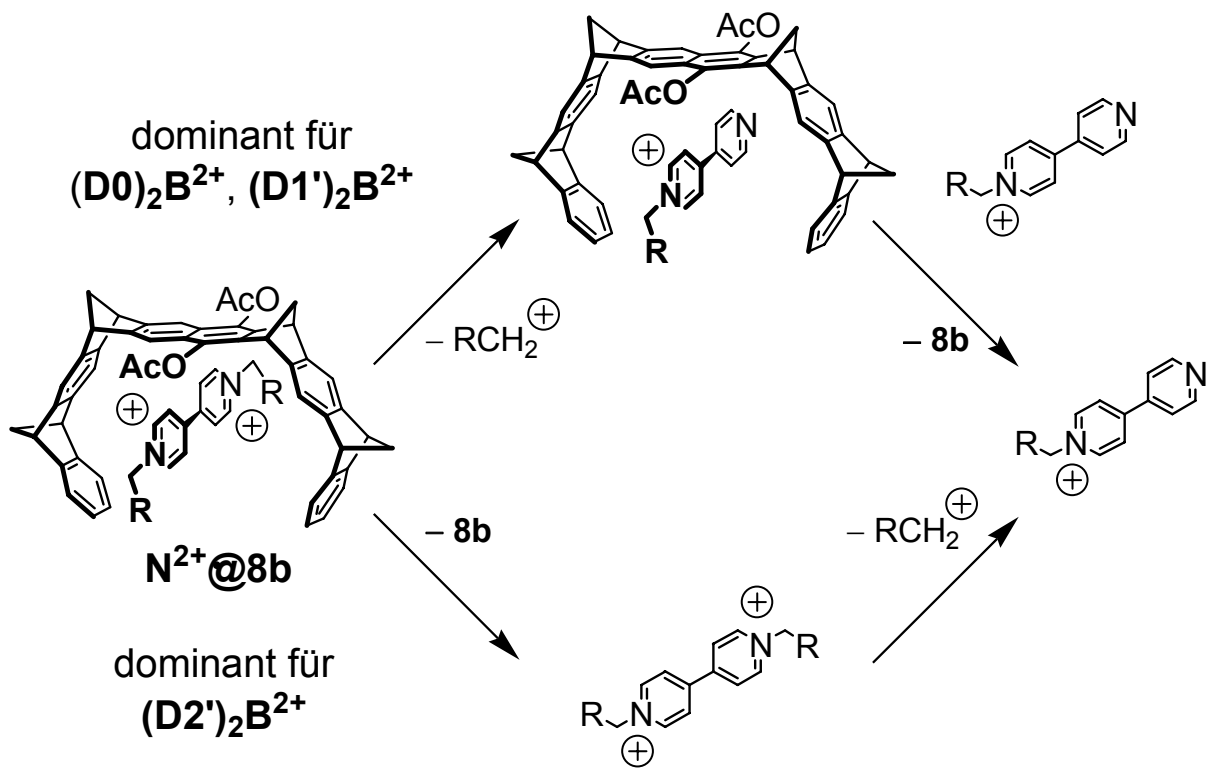


Abb. 3.6: Dominante Zerfallswege der Bipyridinium-Dikationen **(D0)$_2$B^{2+}**, **(D1')$_2$B^{2+}** und **(D2')$_2$B^{2+}** in der Gasphase.

Im Komplex der Pinzette mit **(D0)$_2$B^{2+}** wird zunächst nur die benzylische C-N-Bindung gebrochen, was ohne Dissoziation des Komplexes ausschließlich zur Bildung des Komplexes der Pinzette **8b** mit dem monokationischen Rest führt (siehe oberer Reaktionsweg Abb. 3.6). Erst im Anschluss kommt es zur Dissoziation und zum weitern Zerfall. Im Gegensatz dazu, zerfällt der Komplex **(D2')$_2$B^{2+}@8b**, indem im ersten Schritt der Komplex dissoziiert und erst im zweiten Schritt die benzylische C-N-Bindung gespalten wird (siehe unterer Reaktionsweg Abb. 3.6). Im Falle des Komplexes mit dem Dendrimeren der ersten Generation **(D1')$_2$B^{2+}** werden beide Zerfallswege beobachtet, obwohl der größte Teil auch hier zunächst den C-N-Bindungsbruch und erst dann die Komplex-Dissoziation erfährt.

Mit wachsender Dendron-Größe stabilisieren dendritische Substituenten den Bipyridinium-Kern demnach in stärkerem Maße. Diese Beobachtung konnte durch Kraftfeldrechnungen bestätigt werden.

Der dendritische Rest der zweiten Generation schließt das Bipyridinium-Dikation komplett durch Rückfaltung [170-173] der dendritischen „Arme“ ein, was zu einer „intramolekularen Solvatisierung“ und folglich zu einer Stabilisierung des Bipyridinium-Kerns führt. Der Bipyridinium-Kern ist dagegen durch die kleineren Dendron-Generationen weniger gut oder gar nicht umhüllt, was zu der beobachteten Instabilität von $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ und $\mathbf{(D1')_2B^{2+}}$ führt. Diese Ergebnisse aus der Gasphase konnten in dieser Studie einen signifikanten Beitrag zum Verständnis von Umgebungseffekten auf nicht-kovalente Komplexe leisten. Sie bestätigen die Annahme, dass es in der Gasphase wie auch in Dichlormethan zu einer Rückfaltung der dendritischen Reste in Richtung des Bipyridinium-Kerns kommt, womit die abnehmende Komplexstabilität mit ansteigender Größe der dendritischen Reste erklärt werden kann.

3.3 Die Pinzette als Enzymmimetikum

Neben dem Einfluss der Pinzette auf die elektrochemischen Eigenschaften und das Zerfallsverhalten in der Gasphase, konnte in dieser Arbeit auch der Einfluss auf chemische Reaktionen nachgewiesen werden.

Die erste Reaktion war die Menschutkinreaktion, in der Pyridin und seine Derivate alkyliert werden. Als Beispielreaktion wurde die Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** untersucht. Die Reaktion zeigt schon qualitativ eine hohe Beschleunigung in Anwesenheit der Pinzette **8b**,[73] aber in dieser Arbeit konnte zusätzlich eine quantitative Analyse durchgeführt werden. Dazu wurde das vollständige Kinetikschema der Reaktion mit den zugehörigen Parametern aufgestellt, welches in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

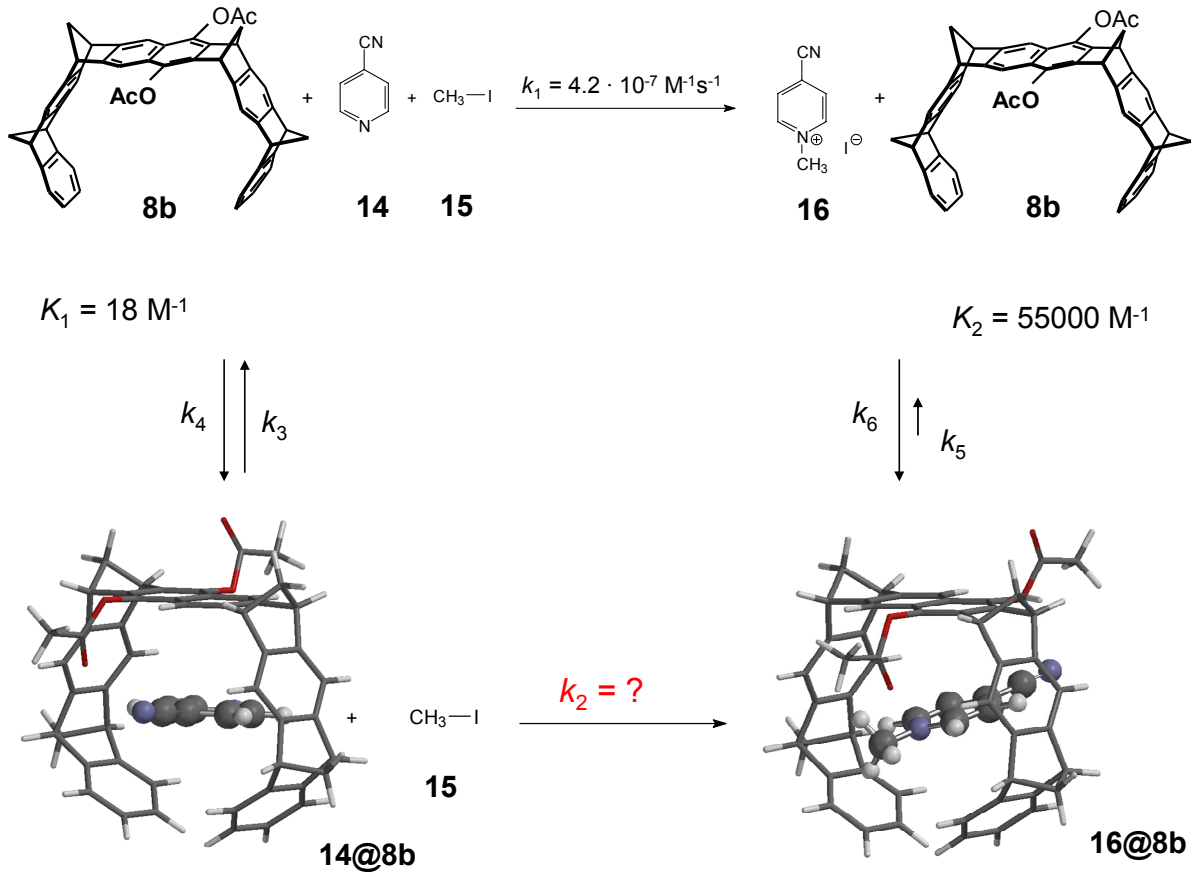


Abb. 3.7: Kinetikschema für die Menschutkinreaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** in Anwesenheit der Pinzette **8b**. Die Komplexbildungskonstanten K_1 und K_2 wurden unabhängig durch ^{1}H-NMR spektroskopische Titration ermittelt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 wurde in Abwesenheit der Pinzette nach einer Kinetik pseudo-erster Ordnung ermittelt.

Die einzige unbekannte Größe ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2 für die Reaktion innerhalb der Kavität der Pinzette **8b**. Durch Anwendung eines Kinetik-Simulationsprogrammes (Kintecus)[174, 175] konnte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu $k_2 = 1.27 \cdot 10^{-3}$ $M^{-1}s^{-1}$ bestimmt werden. Eine Überprüfung der erhaltenen Daten mit dem Kinetik-Simulationsprogramm „SimFit“, die freundlicherweise von Prof. G. von Kiedrowski durchgeführt wurde, verifizierte die mit Kintecus ermittelten Daten. Die Reaktion wird in Chloroform um den Faktor k_{kat}/k_{unkat} = 3010 beschleunigt. Durch Einsatz eines Zweiphasensystems aus Wasser und Chloroform konnte die Produktinhibierung der Reaktion vollständig aufgehoben werden, da das entstehende Produkt in die Wasserphase extrahiert wird, während die Pinzette vollständig in der Chloroformphase verbleibt und damit beliebig oft für weitere Katalysezyklen verwendet werden kann. Es ist also gelungen mit der Pinzette einen wirklichen Katalysator für die Menschutkin-Reaktion zu entwickeln.

Die starke Beschleunigung ist auf die hohe Stabilisierung des Übergangszustandes der Reaktion zurückzuführen, wie dies im Gibbs-Enthalpie-Schema dargestellt ist.

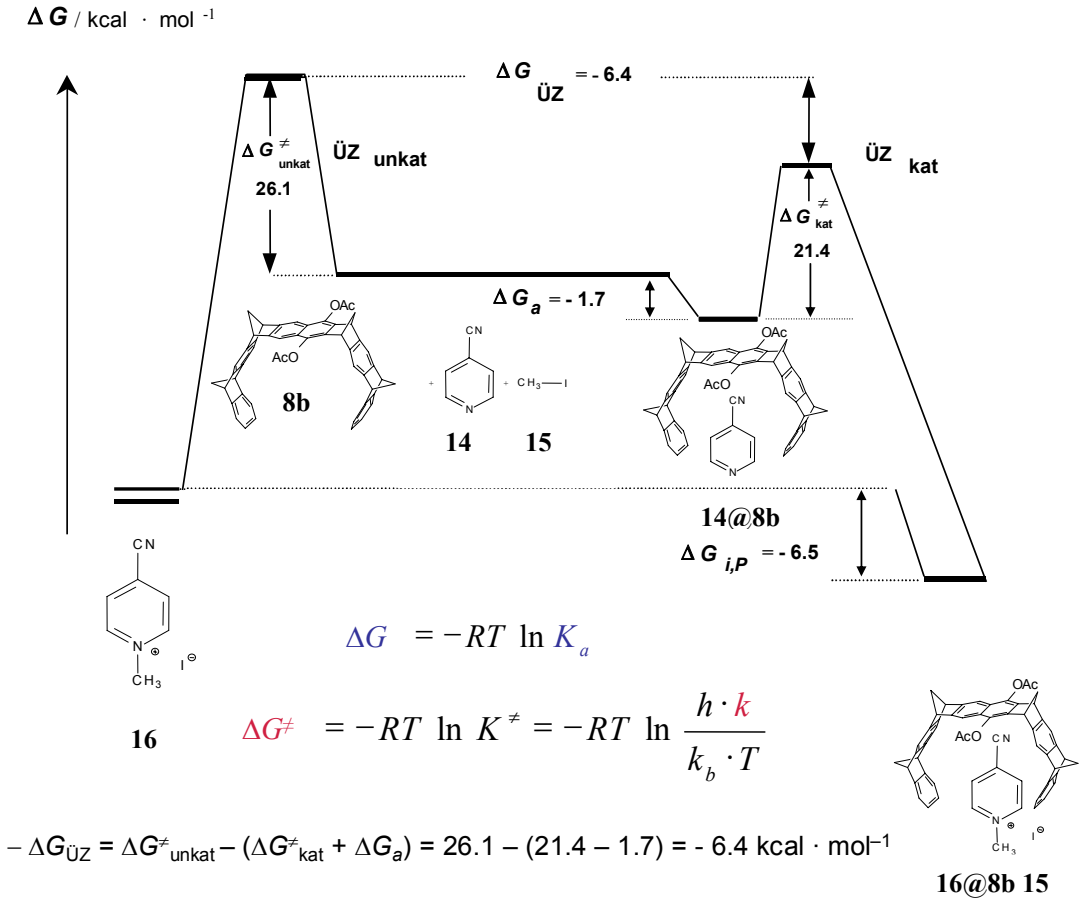


Abb. 3.8: Gibbs-Enthalpie-Schema der Alkylierung von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C.

Diese wurde zu $\Delta G_{ÜZ}$ = -6.4 kcal/mol mit den vorher ermittelten Daten berechnet, und da dieser Energiegewinn wesentlich größer ist, als der, der durch die Stabilisierung des Substrates erhalten wird, ergibt sich diese große Beschleunigung der Reaktion. Dies belegt in eindrucksvoller Weise die schon von Linus Pauling aufgestellte Hypothese, dass ein Enzym nur dann gute katalytische Eigenschaften aufweist, wenn es den Übergangszustand wesentlich besser stabilisiert als den Grundzustand. [179]

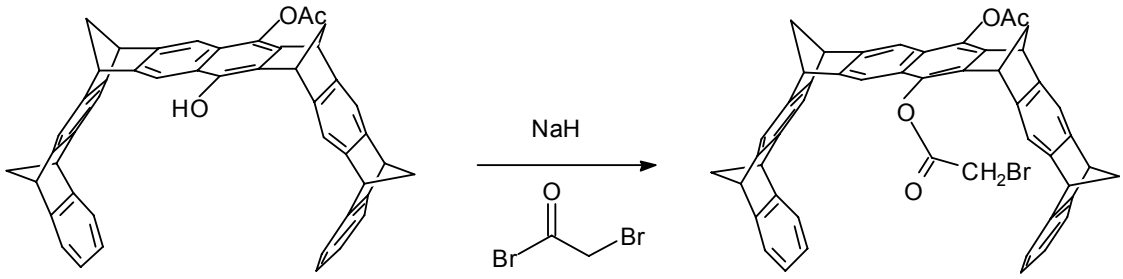
In dieser Arbeit wurden daher weitere Untersuchungen bezüglich der Auswirkung der Substratanbindung an das Enzymmimetikum, die Pinzette **8b**, durchgeführt. Im ersten Fall sollte dabei keines der beiden Substrate angebunden werden, was durch die Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15** realisiert wurde und im zweiten Fall sollten beide Substrate

angebunden werden; eines über kovalente Anknüpfung und eines durch supramolekulare Wechselwirkungen.

Die Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15** führte zu einer Beschleunigung der Reaktion in Anwesenheit der Pinzette **8b** um den Faktor 23, obwohl Pyridin **41** innerhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze keinen Wirt-Gast-Komplex mit der Pinzette **8b** bildet. Die kinetische Analyse liefert für die Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15** ohne Pinzette bei 25°C eine Geschwindigkeitskonstante von $k_1 = 1.6 \cdot 10^{-3}\ M^{-1}s^{-1}$ und damit eine Gibbs-Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^{\neq} = 21.2$ kcal/mol.

Der Vergleich der $\Delta G^{\neq}$-Werte für die beiden Reaktionen von 4-Cyanpyridin **14** und Pyridin **41** jeweils mit Methyliodid **15** zeigt, dass die Reaktion von Pyridin **41** ohne Zusatz der Pinzette **8b** schneller verläuft als die von 4-Cyanpyridin **14**. Die geringere Reaktivität von 4-Cyanpyridin **14** ist auf die durch die elektronenziehenden CN-Substituenten verursachte geringere Nukleophilie des Pyridin-Stickstoffatoms zurückzuführen. In der elektronenreichen Pinzettenkavität wird offensichtlich dieser Substituenteneffekt weitgehend kompensiert, so dass beide Reaktionen in der Pinzettenkavität vergleichbar schnell ablaufen.

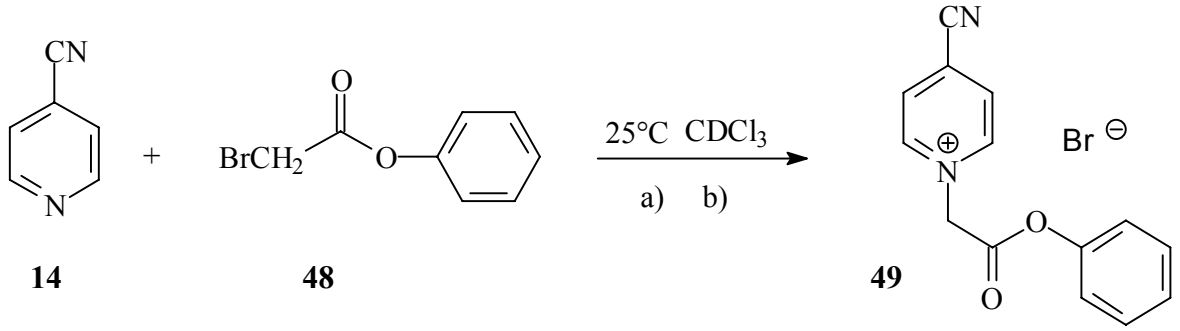
Um den zweiten Fall zu simulieren, in dem beide Substrate an die Pinzette angebunden sind, wurde die Pinzette **43** dargestellt.



47 **43**

Abb. 3.9: Darstellung der mit einer Bromacetylgruppe substituierten Pinzette **43** aus der bekannten Pinzette **47**.

In vorläufigen Untersuchungen wurde innerhalb von 24 h bei 25°C keine Reaktion von **43** mit 4-Cyanpyridin **14** beobachtet, wohingegen die Reaktion von Bromessigsäurephenylester **48** mit 4-Cyanpyridin **14** in Gegenwart der Pinzette **8b** bereits nach 16 h einen Umsatz von 42% ergab. Die Reaktion von **14** mit **48** wird in der Pinzettenkavität um den Faktor 1270 gegenüber der Reaktion der freien Reagenzien beschleunigt.



Umsatz ohne **8b,** 107 d**:** 31 %

Umsatz mit **8b,** 12 d**:** 97 %

k (**14** + **48** → **16**) = $1.1 \cdot 10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$

k (**14@8b** + **48** → **16**) = $1.4 \cdot 10^{-4}\ M^{-1}s^{-1}$

Abb. 3.10: Reaktion von Cyanpyridin **14** mit Phenylbromacetat **48** in a) Abwesenheit der Pinzette $[\mathbf{14}]_0$ = 1.4 10^{-2} M, $[\mathbf{48}]_0$ = 1.56 10^{-1}M und b) in Gegenwart der Pinzette **8b**, $[\mathbf{14}]_0$ = 1.0 10^{-2} M, $[\mathbf{48}]_0$ = 1.80 10^{-1}M und $[\mathbf{8b}]_0$ = 1.2 10^{-2} M.

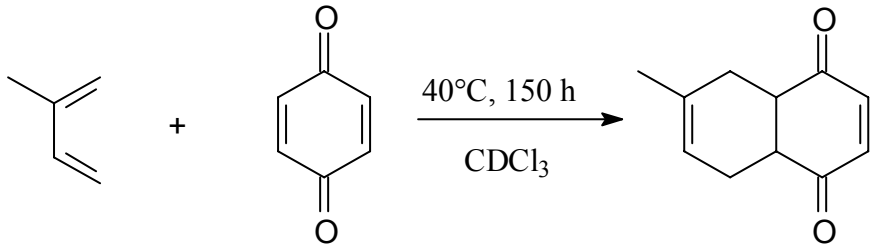
Die Reaktion von **43** mit **14** konnte vermutlich nicht beschleunigt werden, da das Substrat **14** nicht in der gewünschten Orientierung im Komplex mit der Pinzette **43** vorliegt, wie dies durch die Kraftfeldberechnung (MMFF 94, Konformerensuche) prognostiziert wurde.

14@8b **44**

Abb. 3.11: Berechnete Struktur (MMFF96) der Reaktion von Cyanpyridin **14** mit **43** und die prognostizierte Struktur des Komplexes **44@8b.**

Um den Einfluss der Pinzette auf die Diels-Alder-Reaktion zu untersuchen, wurden drei Reaktionen ausgewählt.

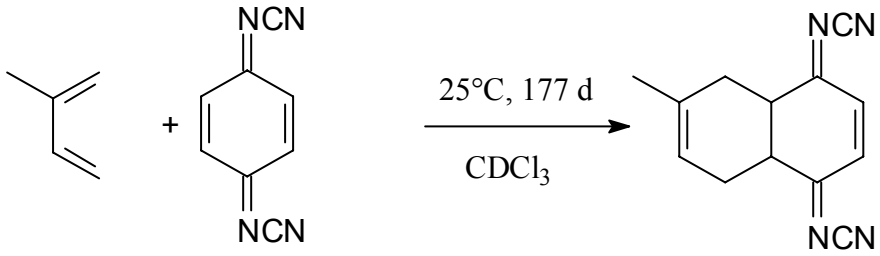
a)



Umsatz ohne **8b**: 96.5 %

Umsatz mit **8b**: 93.7 %

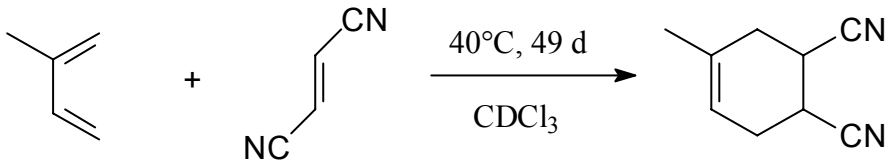
b)



Umsatz ohne **8b**: 78 %

Umsatz mit **8b**: 61 %

c)



Umsatz ohne **8b**: 21.7 %

Umsatz mit **8b**: 21.1 %

Abb. 3.12: (a) Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0125 M) mit *p*-Benzochinon **22** (c_0 = 0.125 M) zum Diels-Alder-Addukt **55** in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.0125 M)
(b) Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0125 M) mit DCNQI **53** (c_0 = 0.0175 M) zum Diels-Alder-Addukt in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.014 M)
(c) Reaktion von Isopren **54** (c_0 = 0.0195 M) mit Fumarodinitril **52** (c_0 = 0.0199 M) zum Diels-Alder-Addukt **57** in Anwesenheit und Abwesenheit der Pinzette **8b** (c_0 = 0.0127 M)

Die Diels-Alder-Reaktionen von Isopren **54** mit *p*-Benzochinon **22** bzw. Fumarodinitril **52** werden kaum von der Pinzette **8b** beeinflusst. In diesen beiden Fällen bilden die Dienophile **22** und **52** nur wenig stabile Wirt-Gast-Komplexe mit der Pinzette **8b** (jeweils K_a = 20 M^{-1})

aus. Anders ist es bei der Reaktion von Isopren **54** mit Dicyanchinodiimin **53**. In diesem Fall bildet das Dienophil einen sehr stabilen Komplex mit der Pinzette **8b** aus. Dadurch bewirkt die Pinzette **8b** eine signifikante Verlangsamung der Diels-Alder-Reaktion. Die kinetische Analyse der Diels-Alder-Reaktion zeigt, dass die Reaktion innerhalb der Pinzette **8b** um den Faktor 12 langsamer ist, als die der freien Komponenten. Bedingt durch die hohe Stabilisierung des Dienophils durch die Komplexbildung mit **8b** (ΔG_a = 5.2 kcal/mol) berechnet sich für den Übergangszustand innerhalb der Pinzettenkavität eine Stabilisierung von $\Delta G^{\neq}_{ÜZ}$ = 3.8 kcal/mol, die um 1.4 kcal/mol kleiner ist als die Stabilisierung des Dienophils, so dass die Pinzette **8b** als Nettoeffekt eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt.

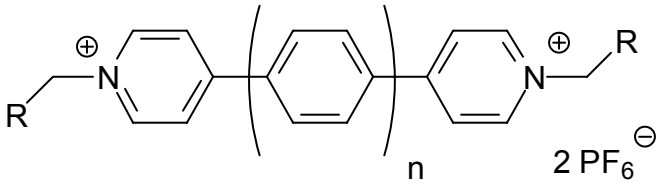
3.4 Ausblick

In zukünftigen Arbeiten sollten im Vergleich zu den Bipyridinium-Salzen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, erweitere Bipyridinium-Salze vom Typ **58** bzw. **59** im Bezug auf die Komplexbildungseigenschaften näher untersucht werden.

Nachdem die Bipyridinium-Salze in ihren spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften durch die Pinzette so stark beeinflusst werden, stellt sich die Frage, wie sich diesen Verhalten ändert, wenn man weitere Benzolringe oder Acetyleneinheiten zwischen den beiden Pyridinium-Ringen positioniert.[180] Besonders interessant sind dabei drei Aspekte:

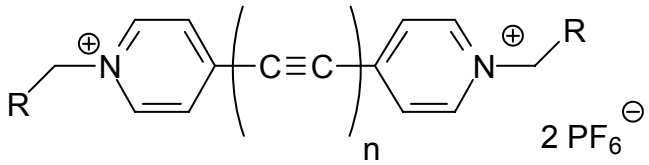
1. Findet der Shuttle-Prozess weiterhin statt?
2. Bilden sich 2:1-Komplexe aus Rezeptor **8b** und den synthetisierten Salzen?
3. Ist das System weiterhin schaltbar durch Ein-Elektronen-Reduktion?

Dazu sollen folgende Verbindungen synthetisiert werden, wobei eine bereits in dieser Arbeit synthetisiert wurde. (siehe Kapitel 4.4)



n = 1,2
R = Ph
3,5-Di-*tert*-butylbenzol

58



n = 1,2
R = Ph
3,5-Di-*tert*-butylbenzol

59

Abb. 3.13: Erweiterte Bipyridinium-Salze.

Weiterhin wäre es wünschenswert, ein System zu entwickeln in dem beide Substrate an die Pinzette **8b** angebunden sind, um Enzymmimetika zu erhalten, die den natürlichen Enzymen noch ähnlicher sind. Der Ansatz der dazu in dieser Arbeit gewählt wurde war bisher noch nicht erfolgreich.

4. Weitere Arbeiten

4.1 Verhalten der Pinzette 8b an Phasengrenzflächen

In dieser Arbeit wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Rehage Monolagen der reinen Pinzette **8b** und der Pinzette im Komplex mit TCNB **39@8b** durch die Aufnahme von π-*A*-Isothermen, *V*-*A*-Isothermen und BAM-Bildern an der Phasengrenzfläche Luft-Wasser untersucht. Die Filmbildung, die bei niedrigen Drücken durch die Seitenarme der Pinzette **8b** beeinflusst wird, ist bei hohen Oberflächendrücken nur noch von der Spacergröße abhängig, was vergleichende Experimente mit der Pinzette **7b** und den Klammern **11b** und **13b** bestätigen. Daraus konnte geschlossen werden, dass sich die Pinzette **8b** mit den hydrophoben Seitenarmen senkrecht zur Wasseroberfläche ausrichtet und der Spacer mit den polaren Acetoxy-Gruppen waagerecht auf der Wasseroberfläche liegt. Das Verhalten der Filmbildung wird durch die Zugabe des Gastes Tetracyanbenzol (TCNB) **39** im Falle der Pinzette **8b** deutlich beeinflusst, was auf die hohe Komplexstabilität des untersuchten Komplexes zurückgeführt werden konnte, da vergleichende Experimente mit den TCNB-Komplexen der Pinzette **7b** und den Klammern **11b** und **13b**, die eine wesentlich geringere Stabilität aufweisen, keinen Einfluss auf das Verhalten der Filmbildung zeigten.

Die π-*A*-Isothermen und die BAM-Aufnahmen zeigen, dass die Komplexierung von TCNB **39** durch die Pinzette **8b** bei niedrigen Oberflächendrücken einen großen Einfluss auf das Phasenverhalten der Monoschicht hat, wohingegen im fest-kondensierten Zustand bei hohem Oberflächendruck keinerlei Unterschiede zu beobachten waren. Bei niedrigem Druck können die Supramoleküle leichter aneinander vorbei gleiten, als die reinen Pinzettenmoleküle. Die senkrechte Ausrichtung der Pinzette **8b** auf der Phasenoberfläche bei hohen Drücken wird durch den komplexierten Gast hingegen nicht verändert. Die *V*-*A*-Isothermen bestätigen die Komplexierung des TCNBs **39** durch die Pinzette **8b**, da sich während der Kompression mit 250 mV ein geringerer Wert für das Oberflächenpotential ergibt als für die reine Pinzette **8b** mit 350-380 mV.

Die BAM-Aufnahmen der reinen Pinzette **8b** und des Komplexes **39@8b** zeigten ebenfalls deutlich abweichendes Verhalten der beiden Filme. Die reine Pinzette **8b** verhält sich nämlich wie ein weicher Feststoff, der Schlieren während der Kompression ausbildet, wohingegen der Komplex eine fraktale Struktur aufweist, die einem harten Feststoff zugeschrieben wird. Bei

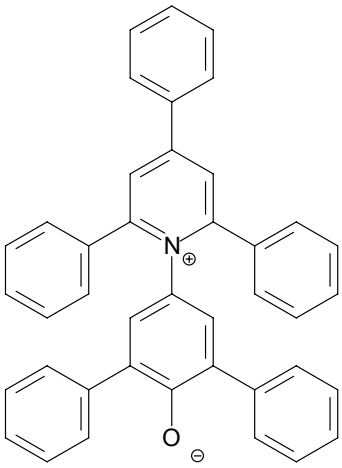
mittlerem Druck konnte eine ausgeprägte Anisotropie des Films für den Komplex beobachtet werden.

Weiterhin ist es gelungen, die Monoschichten mittels der LB-Technik auf feste Glasträger zu übertragen und sowohl den Komplex als auch die reine Pinzette **8b** fluoreszenzspektroskopisch nachzuweisen. Damit besteht die Möglichkeit die Pinzette **8b** als molekularen Sensor zu benutzen. Zukünftige Experimente sollen zeigen, ob Gastmoleküle aus einem Aerosol oder aus der Gasphase von der Monoschicht der Pinzette **8b** auf dem festen Träger aufgenommen werden können. Weiterhin sollen weitere Methoden zur Untersuchung der Oberflächenstruktur getestet werden, um genauere Erkenntnisse über die Ordnung der Moleküle auf der Oberfläche zu erhalten.

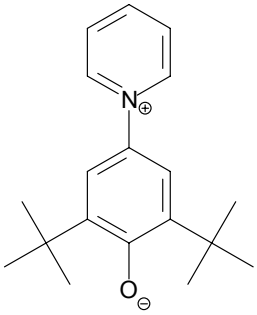
Hier ist der Übersicht halber nur eine Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Eine ausführliche Beschreibung der durchgeführten Arbeiten findet sich in der Veröffentlichung dieser Arbeiten (siehe in dieser Arbeit veröffentlichte Arbeiten).

4.2 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des Komplexes der Pinzette 8a mit Betain 60 in Chloroform

Es hatte sich schon in früheren Arbeiten in der Arbeitsgruppe von Klärner *et al*. gezeigt, dass die Pinzette **8b**[73], die Trimethylenklammer **10**[132] und die Anthracenklammer **12b**[181] Komplexe bilden mit dem Pyridinium-*N*-phenoxid-betain **60**[182], einem dem Dimroth-Reichardt-Farbstoff **61**[183, 184] verwandten Substrat, das uns freundlicherweise von der Arbeitsgruppe von Professor Sander (Ruhr-Universität Bochum) zur Verfügung gestellt wurde.



61



60

Abb. 4.1: Pyridinium-*N*-phenoxid-betain zur Bestimmung der Lösungsmittelpolarität nach der E_T-Skala.[182-184]

Dabei war von besonderem Interesse, die Polarität der Kavität der Rezeptoren unter Verwendung dieses solvatochromen Substrates mittels der UV/Vis-Spektroskopie zu untersuchen. Grundlegend ist hier der solvatochrome Effekt, der die Verschiebung einer Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels beschreibt. In Abb. 4.2 ist dieser Effekt schematisch für das Betain **60** dargestellt.

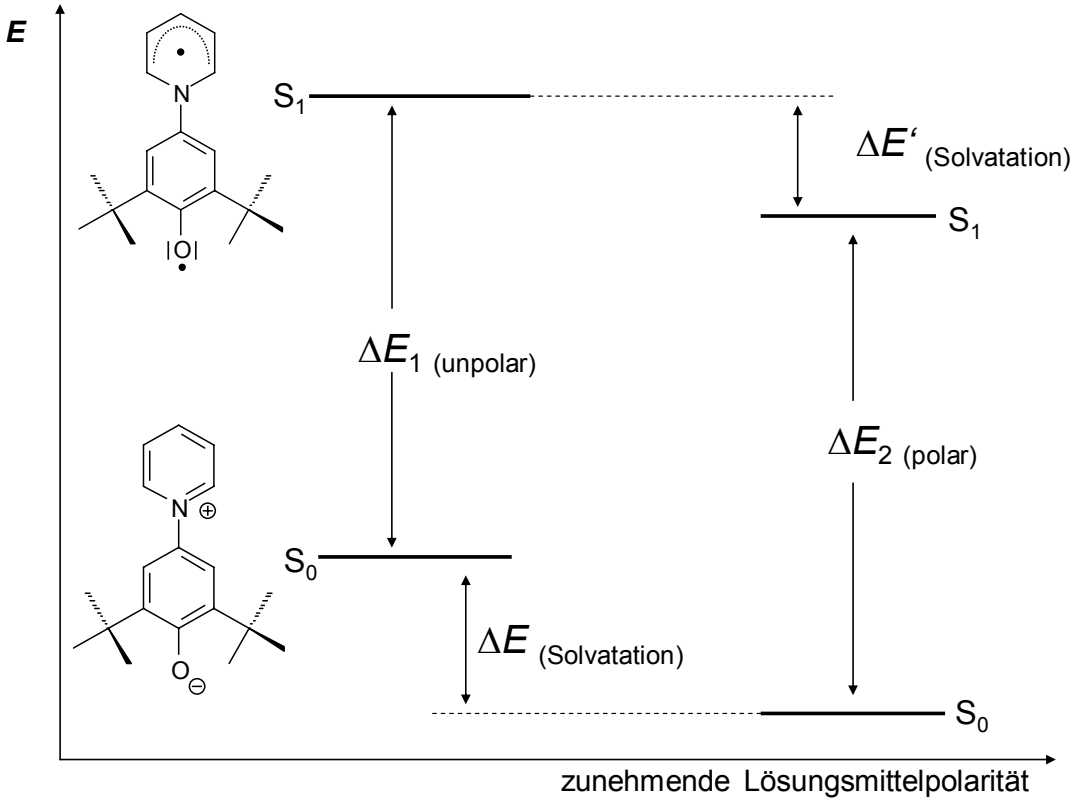


Abb. 4.2: Schematische Darstellung des solvatochromen Effekts am Beispiel des Betains **60** (ΔE_2 (polar) > ΔE_1 (unpolar)).

Die Anregungsenergie ΔE, die dem Übergang vom ionischen Grundzustand zum angeregten, radikalischen Zustand entspricht, ergibt sich aus dem Absorptionsmaximum der CT-Bande des Betains **60**. Da der Grundzustand durch die getrennten Ladungen eine größere Polarität aufweist als der angeregte Zustand, wird dieser durch die Polarität des Lösungsmittels stärker beeinflusst; dies führt durch stärkere Absenkung des Grundzustandes mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels zu einer Zunahme der Energiedifferenz zwischen Grund- und angeregtem Zustand. Im UV/Vis-Spektrum wird dies als Blauverschiebung, also eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen des Absorptionsmaximums der CT-Bande, sichtbar.

Da die künstlichen Rezeptoren auch eine Art Lösungsmittel mit einer bestimmten Polarität darstellen, sollte vergleichend zur Anthracenklammer **12b**, der Trimethylenklammer **10** und der Diacetatpinzette **8b,** die unsubstituierte Pinzette **8a** UV/Vis-spektroskopisch untersucht werden.

Zunächst wurde die Komplexstabilität des Komplexes **60@8a** in Chloroform untersucht. Im Vergleich zu den offeneren Systemen **10** (K_a = 32 M^{-1})[132] und **12b** (K_a = 84 M^{-1})[181] ergab sich eine wesentlich höhere Assoziationskonstante von K_a = 710 M^{-1}. Der Vergleich zur

Diacetoxypinzette **8b** mit einer ermittelten Assoziationskonstante von K_a = 1200 M^{-1} ($CDCl_3/CD_3OD$ 5:1)[73] zeigt, dass die Stabilität durch die Anwesenheit der Acetoxygruppen beeinflusst wird, wobei beachtet werden muss, dass die Titration mit der Diacetatpinzette **8b** nicht in reinem Chloroform durchgeführt wurde, wie die anderen.

Aufgrund der ermittelten Assoziationskonstanten für die Komplexe konnte nun berechnet werden, wie viel des Substrates in komplexierter Form vorliegt und welcher Anteil in freier Form in Lösung verbleibt.

Rezeptor	$[\mathbf{R}]_0$ [M]	$[\mathbf{S}]_0$ [M]	$[\mathbf{S@R}]^*$ [M]	$[\mathbf{R}]^{**}$ [M]	$[\mathbf{S}]^{**}$ [M]	$\frac{[\mathbf{S@R}]}{[\mathbf{R}]_0} \cdot 100\%$
12b	$4.62 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$2.94 \cdot 10^{-5}$	$4.59 \cdot 10^{-3}$	$7.64 \cdot 10^{-5}$	27.8
10	$5 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$	$4.99 \cdot 10^{-3}$	$8.62 \cdot 10^{-5}$	14.0
8b	$9.51 \cdot 10^{-4}$	$8.82 \cdot 10^{-5}$	$4.59 \cdot 10^{-5}$	$9.05 \cdot 10^{-4}$	$4.23 \cdot 10^{-5}$	52.1
8a	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$3.74 \cdot 10^{-5}$	$9.63 \cdot 10^{-4}$	$5.46 \cdot 10^{-5}$	40.6

* berechnet nach $$[RS] = \frac{1}{2}\left([R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a}\right) - \sqrt{\frac{1}{4} \cdot \left([R]_0 + [S]_0 + \frac{1}{K_a}\right)^2 - [R]_0 \cdot [S]_0} \qquad (22)$$

** berechnet nach Gleichung (19)

Basierend auf diesen Werten wurden dann die UV/Vis-Spektren des reinen Betains (c = 0.092 mmol/L) im Vergleich zu einer 11:1-Mischung aus Wirt (c = 1.0 mmol/L) und Gast (c = 0.092 mmol/L) in Chloroform bei 25°C aufgenommen. Man erkennt, dass es wie erwartet, zur Ausbildung einer zweiten blauverschobenen CT-Bande kommt, die aber von der Bande des reinen Betains teilweise überlagert wird (vgl. Abb. 4.3 rote Kurve).

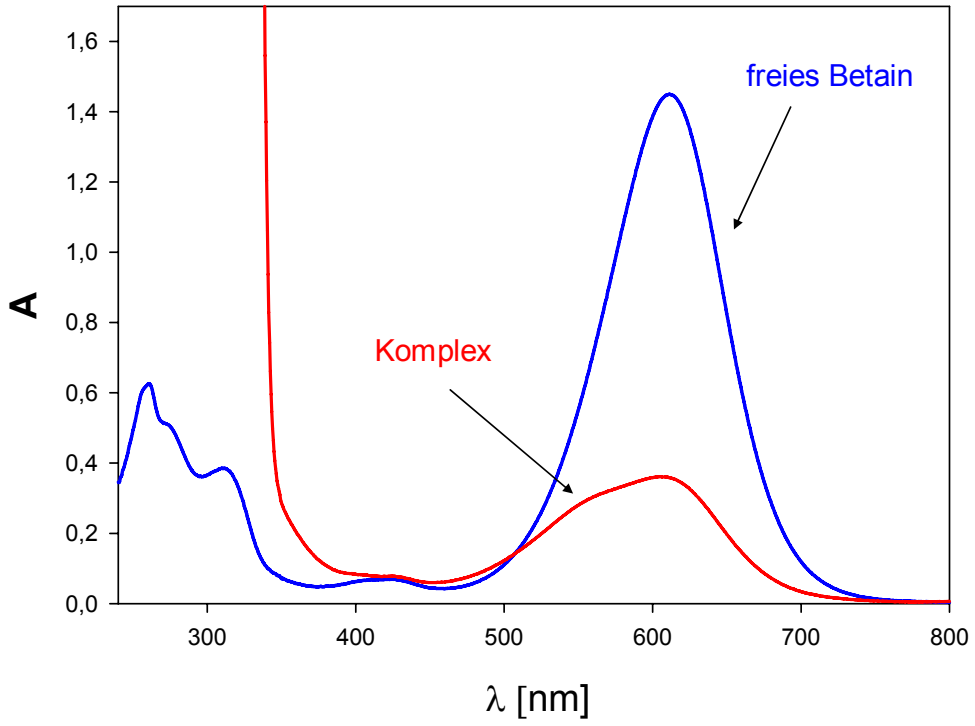


Abb. 4.3: UV/Vis-Spektren der 11/1-Mischung von **8a** (c = 1.0 mmol/L) und **60** (c = 0.092 mmol/L) und des reinen **60** in Chloroform bei 25°C.

Vergleicht man dieses Spektrum mit dem analogen Spektrum des Komplexes aus Diacetatpinzette **8b** und Betain **60,** so sieht man, dass die Komplexbande für den etwas stabileren Komplex mit der Diacetatpinzette **8b** mit einem Absorptionsmaximum bei 540 etwas stärker blauverschoben ist als die im Komplex mit der nackten Pinzette **8a** mit der etwas niedrigeren Assoziationskonstante mit λ = 565 nm.

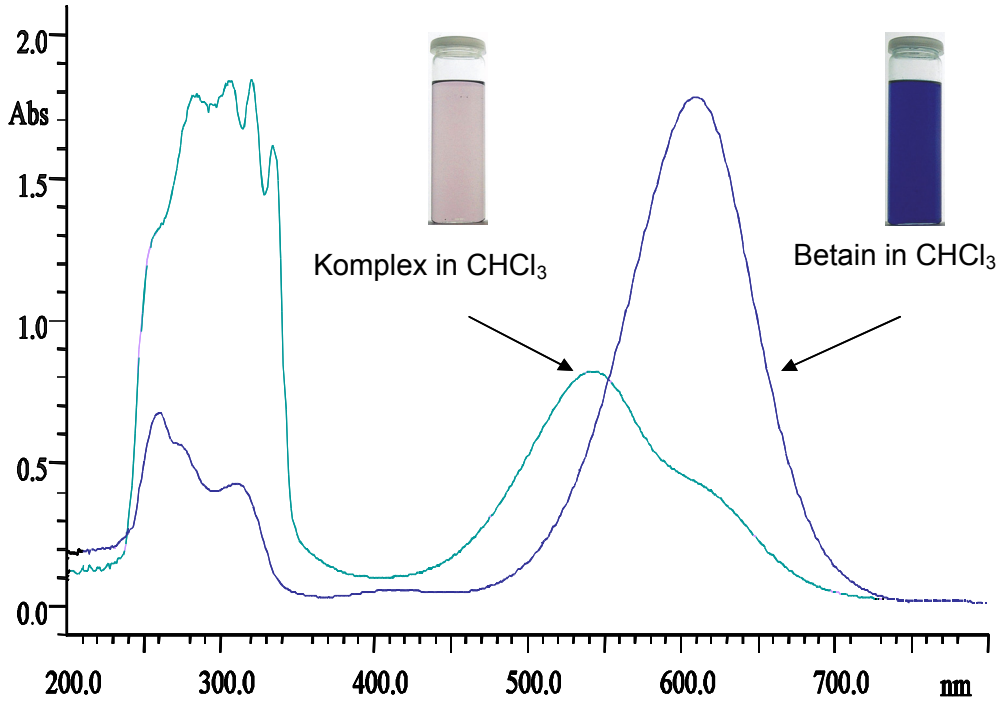


Abb. 4.4: UV/Vis-Spektren der 11/1-Mischung von **8b** (c = 0.95 mmol/L) und **60** (c = 0.088 mmol/L) und des reinen **60** in Chloroform bei 25°C.

Der komplexierte Anteil des Betains **60** der für die beiden UV/Vis-Spektren von den 10/1 Mischungen aus **8a** bzw. **8b** berechnet wurde liegt für den Komplex mit der Diacetatpinzette bei 52% und für den Komplex mit der nackten Pinzette bei 41%. Diese Werte basieren auf den Assoziationskonstanten die unabhängig per NMR-Titration bestimmt wurden. Da der Komplex mit der Diacetatpinzette aber in Chloroform ausfällt, stellt die ermittelte Assoziationskonstante in einer Mischung aus Chloroform und Methanol (5/1) nur einen Näherungswert dar. Vermutlich ist der Komplex wesentlich stärker, da die Bande, die dem Komplex zugeordnet wird auch im UV/Vis-Spektrum deutlich größer ist als die des freien Betains.

Betrachtet man die berechneten Komplexstrukturen (MMFF94, Konformerensuche), so erkennt man, dass die Struktur der beiden Minimumstrukturen zunächst ähnlich erscheint. Aber im Komplex **60@8b** wird der Pyridinium-Ring durch die Acetatgruppe leicht aus der zur Spacereinheit parallelen Anordnung herausgedrückt und es kommt vermutlich zu einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen dem kationischen Stickstoffatom und der Carbonylgruppe der Acetatgruppe. Deutlichere Unterschiede sind bei den komplex-induzierten Verschiebungen zu erkennen. Sie lassen auf eine ähnliche Struktur schließen, da

in beiden Fällen die *meta*-Protonen, die stärkste Verschiebung erfahren, aber im Falle der Diacetatpinzette sind diese wesentlich größer, was ein Indiz für die etwas unterschiedliche Struktur ist.

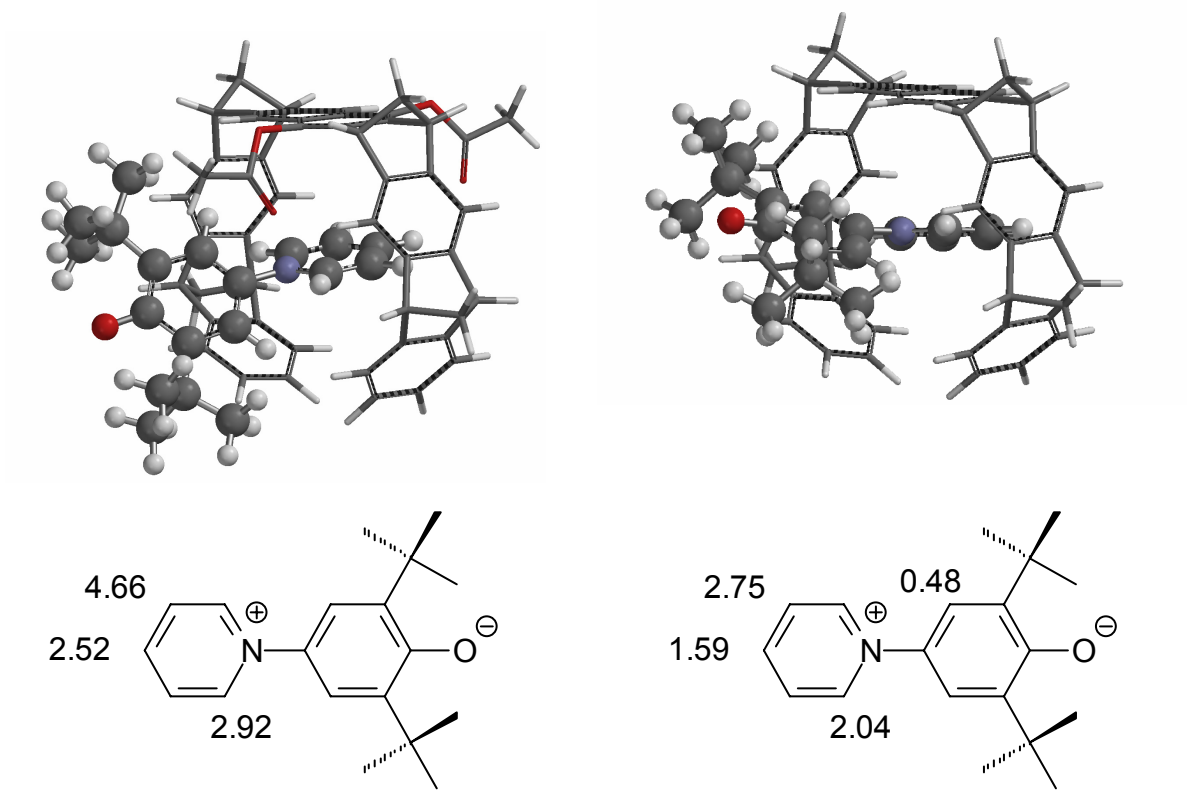


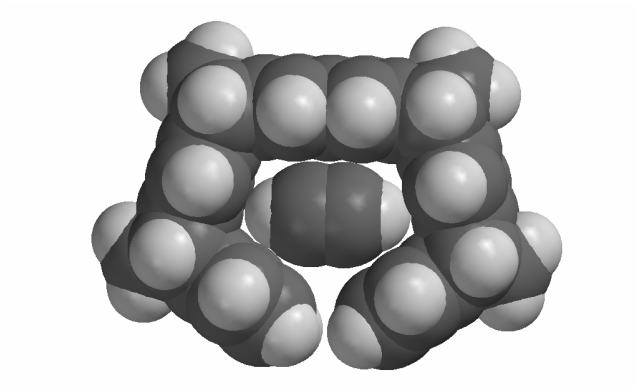
Abb. 4.5: Mittels Kraftfeldmethoden berechnete Minimumstruktur des Komplexes der Diacetatpinzette **8b** (links) und der nackten Pinzette **8a** (rechts) mit Betain **60** (MMFF94, Konformerensuche) und die komplex-induzierten Verschiebungen von **60** im jeweiligen Komplex.

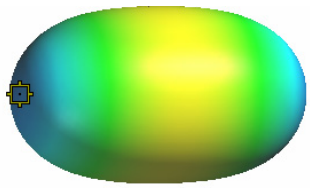
4.2.1 Diskussion

Für die Diacetatpinzette **8b** und die nackte Pinzette **8a** konnte ein unterschiedlich starker solvatochromer Effekt durch die unterschiedliche Polarität der Pinzetten gezeigt werden. Für den stabileren Komplex **60@8b** wurde eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 620 nm zu 540 nm beobachtet. Für den schwächeren Komplex **60@8a** wurde lediglich eine Verschiebung zu einer Wellenlänge von 565 nm beobachtet. Um aber eine wirkliche Polaritätssonde in Abhängigkeit vom verwendeten Rezeptor zu erhalten, müssten auch die Trimethylenklammer und die Anthracenklammer, mit einer deutlich offeneren Topologie, durch UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen eine Ausbildung einer exakten CT-Bande für den Komplex zeigen; dies war aber nicht der Fall. Zurückzuführen war dieses Verhalten auf die schwachen Komplexbildungskonstanten, die auch bei hohem Wirtüberschuss nur zu einer niedrigen Konzentration an Komplex in der Lösung führten.

4.3 NMR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes der Pinzette 8b mit Acetylen 62 in Chloroform

Des Weiteren sollte in dieser Arbeit nicht nur die Wechselwirkung von Feststoffen und Flüssigkeiten als Substrate mit der Pinzette in Lösung untersucht werden, sondern auch die gasförmiger Substrate. Ausgewählt wurde das Acetylen **62**, da nach Berechnungen (MMFF94, Konformerensuche) die Komplexstruktur **62@8a** und **62@8b** stabil sein sollte.





MEP: +18.1 kcal/mol

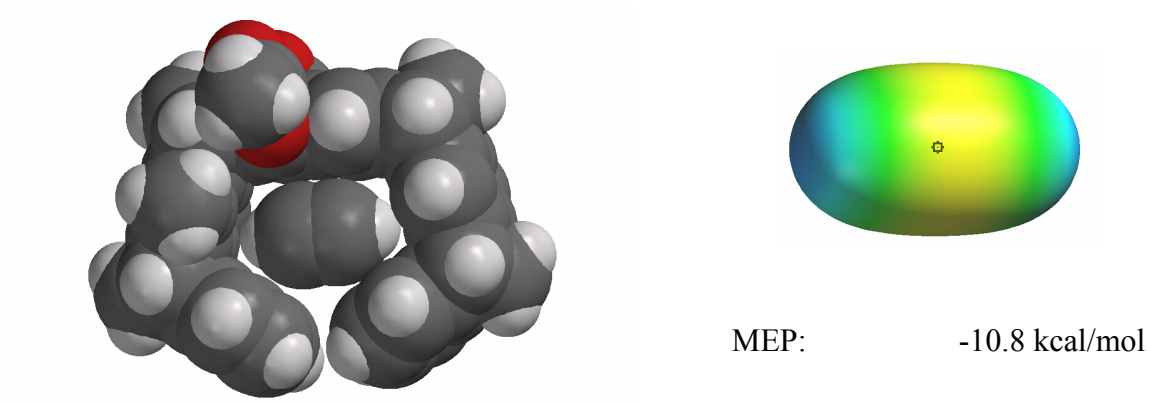


Abb. 4.6: Links: Minimumstrukturen der Komplexe **62@8a** und **62@8b** (MMFF 94 Konformerensuche), Rechts: EPS von **62** (MMFF 94).

Auch die berechnete elektrostatische Potentialoberfläche (EPS) ist beim Acetylen **62** an beiden Enden des Moleküls mit MEP = +18.1 kcal/mol deutlich positiv, so dass ein Wirt-Gast-Komplex **62@8a** oder **62@8b** durch attraktive CH-π-Wechselwirkungen stabilisiert werden sollte. Allerdings ist das Acetylen **62** im Bereich der Dreifachbindung deutlich elektronenreicher, was der berechnete MEP-Wert mit -10.8 kcal/mol bestätigt.

Zur Komplexbildungsstudie wurde das technische Acetylen **62** zunächst in Chloroform eingeleitet, welches die Verunreinigungen herauslöste und dann direkt in deuteriertes Chloroform. Diese Stammlösung wurde NMR-spektroskopisch vermessen und mit einem Standard (Cyclohexan) versetzt, um die gelöste Menge an Acetylen **62** zu quantifizieren. Diese Lösung wurde dann mit einem zweifachen Überschuss an Pinzette **8b** versetzt und wiederum spektroskopisch vermessen. Es ergab sich eine chemische Verschiebung δ [ppm] (H-C≡C-H) = 1.891 ohne Pinzette **8b** und eine von δ [ppm] (H-C≡C-H) = 1.892 in Anwesenheit der Pinzette **8b** in $CDCl_3$ bei 25°C. Innerhalb der Nachweisgrenze mittels NMR-Spektroskopie konnte also keine Komplexbildung beobachtet werden. Vermutlich ist der Unterschied der MEP-Werte gerade im Bereich der Dreifachbindung, die in Wechselwirkung mit der Spacereinheit steht, zu gering.

4.4 Einfluss der Pinzette auf die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften erweiterter Bipyridinium-Salze

Nachdem die Bipyridinium-Salze in ihren spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften durch die Pinzette so stark beeinflusst werden, stellte sich die Frage, wie sich diesen Verhalten ändert, wenn man weitere Benzolringe oder Acetyleneinheiten zwischen den beiden Pyridinium-Ringen positioniert.[180] Besonders interessant sind dabei drei Aspekte:

4. Findet der Shuttle-Prozess weiterhin statt?
5. Bilden sich 2:1-Komplexe aus Rezeptor **8b** und den synthetisierten Salzen?
6. Ist das System weiterhin schaltbar durch Ein-Elektronen-Reduktion?

Dazu sollten folgende Verbindungen synthetisiert werden.

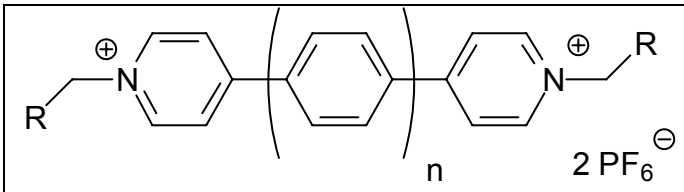
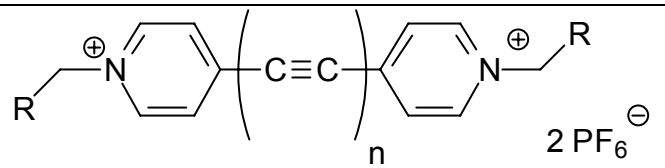
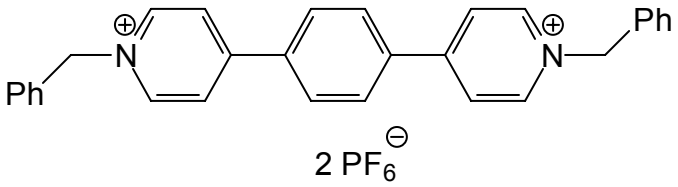
	n = 1,2 R = Benzol 3,5-Di-*tert*-butylbenzol
58	
	n = 1,2 R = Benzol 3,5-Di-*tert*-butylbenzol
59	

Abb. 4.7: Erweiterte Bipyridinium-Salze.

In dieser Arbeit wurde nur eine der gewünschten Zielverbindungen synthetisiert.



58

Nach einer Vorschrift von Yamamoto *et al*. wurde zunächst das Trimethylstannyl-Natrium **64** *in situ* aus Chlortrimethylstannan und metallischen Natrium erzeugt und dann mit 4-Chlorpyridin zum 4-Trimethylstannylpyridin **65** umgesetzt.[185]

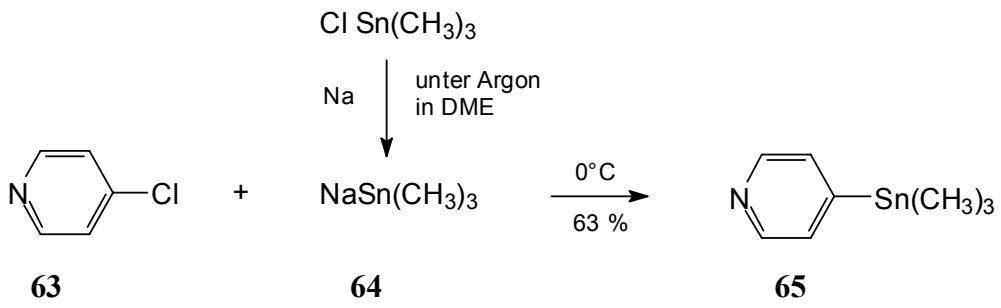


Abb. 4.8: Darstellung von **65**.

Durch eine doppelte Stille-Kupplung[180, 186, 187] der Trimethylstannyl-Verbinung mit *p*-Dibrombenzol wird das durch einen Benzolring erweiterte Bipyridinium-Salz **66** erhalten.

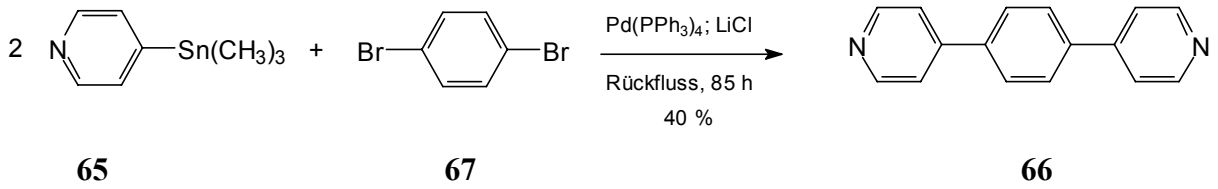


Abb. 4.9: Darstellung von **66**.

Durch die Menschutkinreaktion von **66** mit Benzylbromid **67** erhält man das Bromsalz der gewünschten Zielverbindung **68**. [188-190]

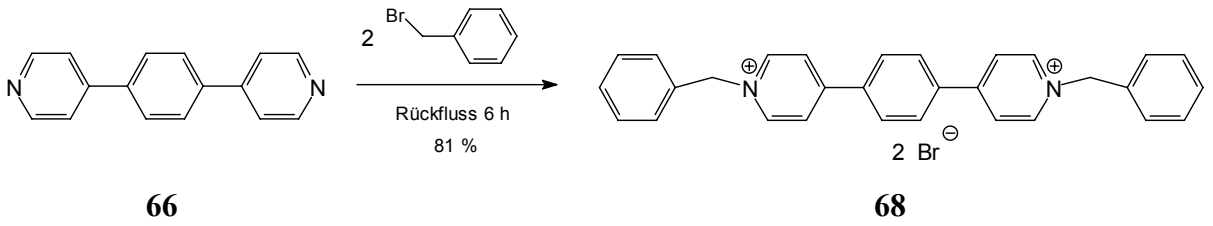
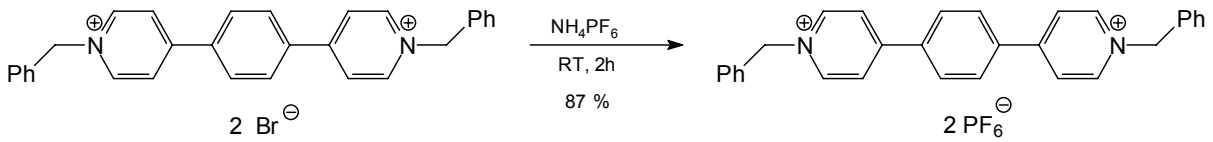


Abb. 4.10: Darstellung von **68**.

Das erweiterte Bipyridinium-Salz mit Hexafluorophosphat als Gegenion erhält man durch eine Anionenaustauschreaktion mit NH_4PF_6. [191]



68 **58**

Abb. 4.11: Darstellung von **58**.

Aus zeitlichen Gründen wurde dieses Projekt in dieser Arbeit nicht mehr weiter verfolgt.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Bei Bedarf wurden die Lösungsmittel nach den in der Literatur beschriebenen Methoden getrocknet.

Thermolysen:

Die zu maximal 2/3 mit Lösung gefüllten Ampullen wurden nach folgender Prozedur von Sauerstoff befreit: Die gefüllte Glasampulle wurde zunächst nach Kühlung auf –78°C in einer Isopropanol / Trockeneis-Kältemischung im Ölpumpenvakuum evakuiert. Danach wurde der Zugang zur Vakuumpumpe abgesperrt, die Kühlung entfernt und die Mischung auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Ampulle mit Argon beschickt, der Zugang verschlossen und der Vorgang erneut durchgeführt. Zuletzt wurde die gekühlte, evakuierte Ampulle abgeschmolzen.

Chromatographie:

Analytische Dünnschichtchromatographie (DC) wurde mit DC-Platten mit Fluoreszensindikator SIL G/UV_{254} der Firma *Machery und Nagel* durchgeführt. Die Detektion erfolgte durch Fluoreszenzlöschung bei 254 nm oder durch Anfärben in einer Iod-Kammer. Zur präparativen Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.0063-0.2 mm) der Firma *Fluka*, Alumiumoxid der Firma *ICN Biomedicals* und Florisil der Firma *Roth* als stationäres Phasenmaterial verwendet.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden unter Verwendung eines Mikroskop-Heiztisches (Fa. Reichert) bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

5.2 Allgemeine analytische und spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie:

Für die selbständige Messung von NMR-Spektren stand ein Varian Gemini XL 200 zur Verfügung. Die ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente zur Charakterisierung neuer Substanzen und alle temperaturabhängigen NMR-Messungen wurden durch Herrn Dipl.-Ing. H. Bandmann und Herrn Dr. T. Schaller unter Verwendung des Spektrometers Bruker Avance DRX 500 durchgeführt. Folgende zweidimensionale NMR-Experimente fanden bei der Strukturaufklärung Anwendung: *HH*-COSY, *CH*-COSY, *HH*-NOESY, HMQC (*H*eteronuclear *M*ultiple *Q*uantum *C*oherence) und HMBC (*H*eteronuclear *M*ultiple *B*ond *C*onnectivity).

Die chemischen Verschiebungen werden in δ-Werten relativ zu Tetramethylsilan (0 ppm) angegeben. Bei ^{1}H-NMR-Spektren dient der undeuterierte Anteil des jeweils verwendeten Lösungsmittels als Referenzsignal ($CDCl_3$: 7.24 ppm, Aceton-d_6: 2.05 ppm, CD_3CN: 1.98 ppm, Methanol-d_4: 3.30 ppm, DMSO-d_6: 2.50 ppm, CD_2Cl_2: 5.32 ppm) und bei ^{13}C-NMR-Spektren das Signal des Lösungsmittels. Signalmultiplizitäten werden durch folgende Buchstaben und deren Kombinationen gekennzeichnet: s Singulett, d Dublett, t Triplett, q Quadruplett, m Multiplett. Die Stereochemie unterscheidbarer ^{1}H-Kerne an einem Kohlenstoffatom wird durch die Buchstaben *i* (*i*nnen, zur Molekülmitte hin) und *a* (*a*ußen, von der Molekülmitte weg) gekennzeichnet.

Massenspektroskopie:

Die Massenspektren wurden von Herrn Dipl.-Ing. W. Karow und Herrn Klaus Kowski unter Verwendung eines VG ProSpec 3000 Massenspektrometers (Fision Instruments) eines aufgenommen. Als Betriebsart wurde EI (Elektronenstoßionisation, 70 eV) bei Direkteinlass gewählt.

Hochauflösende ESI-Massenspektren und MS/MS-Spektren wurden mit einem Buker APEX IV "Fourier-transform ion-cyclotron-resonance" (FT-ICR) Massen-Spektrometer ausgestattet mit einer Apollo Elektrospray-Ionenquelle mit einer "off-axis" 70° Sprühnadel von Herrn Prof. Dr. C. Schalley aufgenommen. Für eine genauere Beschreibung der Messungen siehe Schalley *et al.* (im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht, supporting information).

IR-Spektroskopie:

Die IR-Spektren wurden an einem Varian 3100 FT-IR Spektrometer (Excalibur & Scinmitar Series) mit ATR-Zubehör Miracle der Firma *Pike* aufgenommen. Die Substanzen wurden in reiner Form unter Verwendung eines Diamand ATR (Attenuated Total Reflectance) Kristalles vermessen.

UV/Vis-Spektroskopie:

Für die Messung der Spektren standen ein Dioden-Array-Spektrometer FG/Cosytec/RS422 (J&M Tidas) und ein Cary 300 Bio Spektrometer der FirmaVarian zur Verfügung. Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm vermessen.

Fluoreszenz-Spektroskopie:

Die Anfertigung der Fluoreszenz-Spektren erfolgte unter Verwendung eines Spektrofluorimeters Fluoroscan FL 3095 der Firma J&M (TIDAS Diodenarray). Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette der Schichtdicke 1 cm vermessen. Als Messzelle für die beschichteten Quarzglasträger diente ein Reflektionsmesskopf für diffuse Reflektion (45/0 Geometrie). Bei den Messungen wurde eine Integrationszeit von 100 ms gewählt. Die durch den Monochromator angeregte Wellenlänge war 295 nm. Der Scan-Bereich des Monochromators lag bei 250-650 nm. Der Messbereich für die Emission liegt zwischen 300 und 1100 nm.

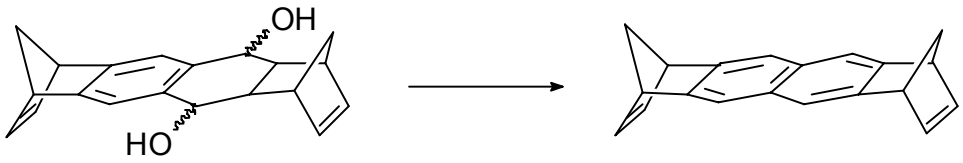
Die im Rahmen der Kooperation mit Prof. Balzani an der Universität von Bologna durchgeführten Fluoreszenz-Messungen erfolgten unter Verwendung eines Perkin-Elmer LS-50 Spektrofluorimeters. Die Fluoreszenz-Lebenszeiten wurden an einem Edinburgh 199 Photonenzählungssystem gemessen.

Kristallstrukturanalysen:

Die Kristallstrukturen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Boese an der Universität Essen durch Herrn Dipl.-Ing. D. Bläser unter Verwendung eines SMART-CCD Diffraktometers (Siemens) mit Mo-K_α-Strahlung ermittelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS) gelöst. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und als reitende Gruppen mit dem 1.2-fachen isotropen U-Wert des entsprechenden Kohlenstoffatoms verfeinert.

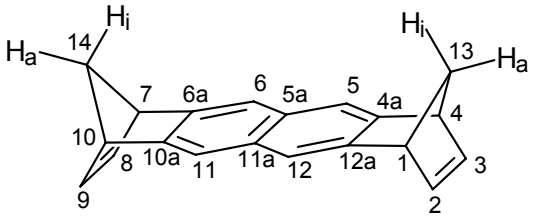
5.3 Synthesen

Darstellung von (1α,4α,7α,10α)1,4,7,10-Tetrahydro-1,4:7,10-dimethanotetracen **19**



31 **19**

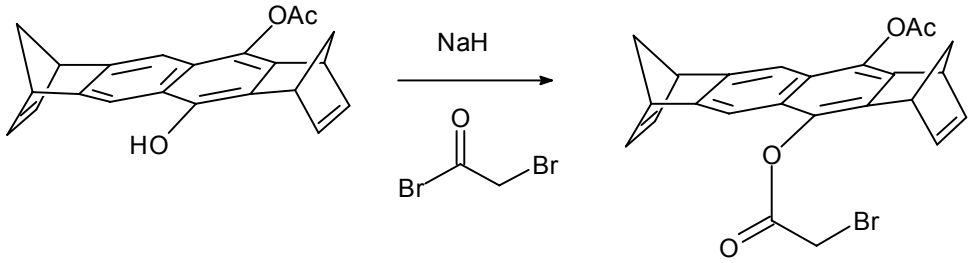
Unter Argon werden 500 mg (1.19 mmol) **31**[65] gelöst in 20 ml Pyridin bei 0°C vorgelegt und portionsweise mit 2 mL $POCl_3$ versetzt. Über Nacht wird das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in ein H_3PO_4/Eiswasser-Gemisch (200 mL Eiswasser und 2.5 mL H_3PO_4 konz.) gegeben und dann dreimal mit je 100 mL CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nun dreimal mit je 100 mL einer 1M HCl und dreimal mit je 100 mL dest. Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magensiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 240 mg (0.54 mmol, 45.4%) **19** als beigen Feststoff (Schmp. 172 °C).



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 2.21 (d, 2 H, ^2J(13-H^i, 13-H^a) = 6 Hz, 13-H^i, 14-H^i), 2.33 (dm, 2 H, 13-H^a, 14-H^a), 3.92 (m, 4 H, ^3J(1-H, 2-H) = 2 Hz, 1-H, 4-H, 7-H, 10-H), 6.69 (t, 4 H, 2-H, 3-H, 8-H, 9-H), 7.44 (s, 4 H, 5-H, 6-H, 11-H, 12-H).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ[ppm] = 49.61 (d, C-1, C-4, C-7, C-10), 67.06 (t, C-13, C-14), 119.53 (d, C-5, C-6, C-11, C-12), 129.88 (s, C-5a, C-11a), 142.17 (d, C-2, C-3, C-8, C-9), 148.06 (s, C-4a, C-6a, C-10a, C-12a).

Darstellung von 5-Acetoxy-12-bromacetyl-(1α,4α,7α,10α)1,4,7,10-tetrahydro-1,4:7,10-dimethanotetracen **46**

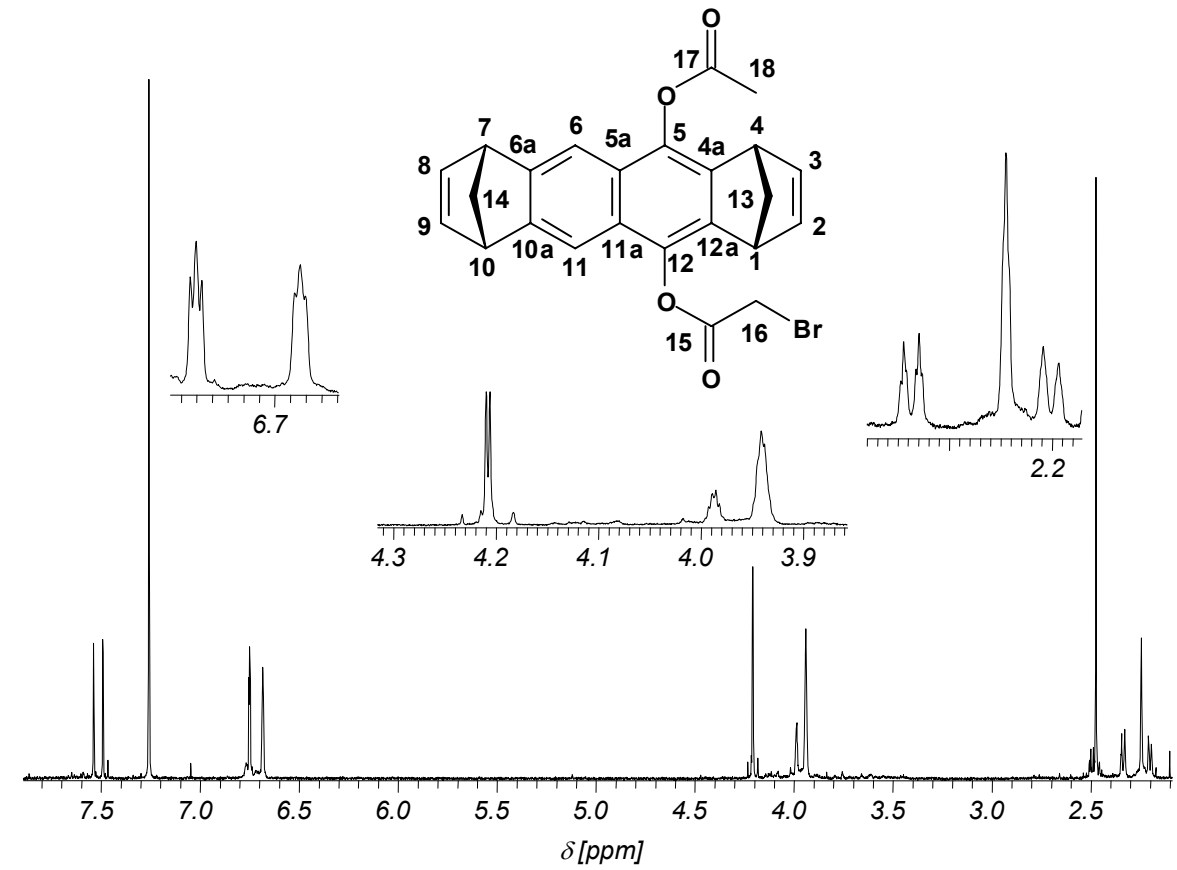


45 **46**

Unter Argon werden 64 mg (0.19 mmol) **45** gelöst in 10 mL trockenem THF[73] mit einer Suspension aus 11 mg NaH in 2 mL trockenem THF versetzt und 40 min bei RT gerührt. Anschließend werden 25 µl (0.3 mmol) Bromessigsäurebromid hinzugegeben und das Reaktionsgemisch für weitere 19 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in wenig Ethylacetat aufgenommen. Die organische Phase wird zweimal mit je 10 mL verd. HCl (1M), zweimal mit dest. Wasser, dreimal mit ges. $NaHCO_3$-Lsg und abschließend noch zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt (60 mg) an Kieselgel säulenchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat = 3/1). Neben verschiedenen Mischfraktionen (23 mg) lassen sich 8 mg in reiner Form (0.02 mmol) **46** als beiger Feststoff isolieren (Schmp. > 300°C). Die Ausbeute beträgt ca. 35%.

MS (70 eV), *m/z* (%): 452 (3) [M^+], 410 (8) [M^+ - C_2H_3O], 288 (20) [M^+ - C_4H_5BrO]

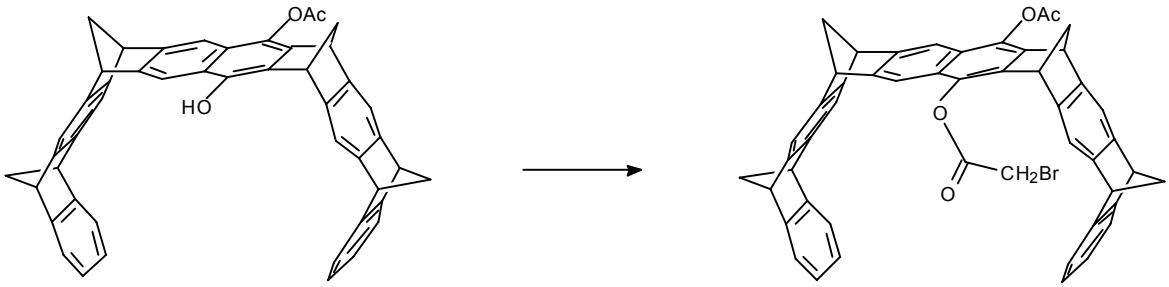
IR (diffus): = 3064 (C-H), 2992 (C-H), 2937 (C-H), 1754 (C=O), 1195 (C-O)



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 2.20 (dt, 1 H, 14-H^{i}), 2.24 (s, 2H, 13-H^{i}, 13-H^{a}), 2.34 (dt, 1H, 14-H^{a}) 2.47 (s, 3 H, 18-H), 3.94 (m, 3 H, 4-H, 7-H, 10-H), 3.99 (m, 1H, 1-H), 4.22 (d, 1H, $^{2}J_{AB}$ (16-H, 16 H') = 11.5 Hz, 16-H), 4.19 (d, 1H, $^{2}J_{AB}$ (16-H, 16 H') = 11.5 Hz, 16-H'), 6.68 (t, 2 H, 8-H, 9-H), 6.75 (t, 2H, 2-H, 3-H), 7.49 (s, 1 H, 6-H), 7.54 (s, 1 H, 11-H).

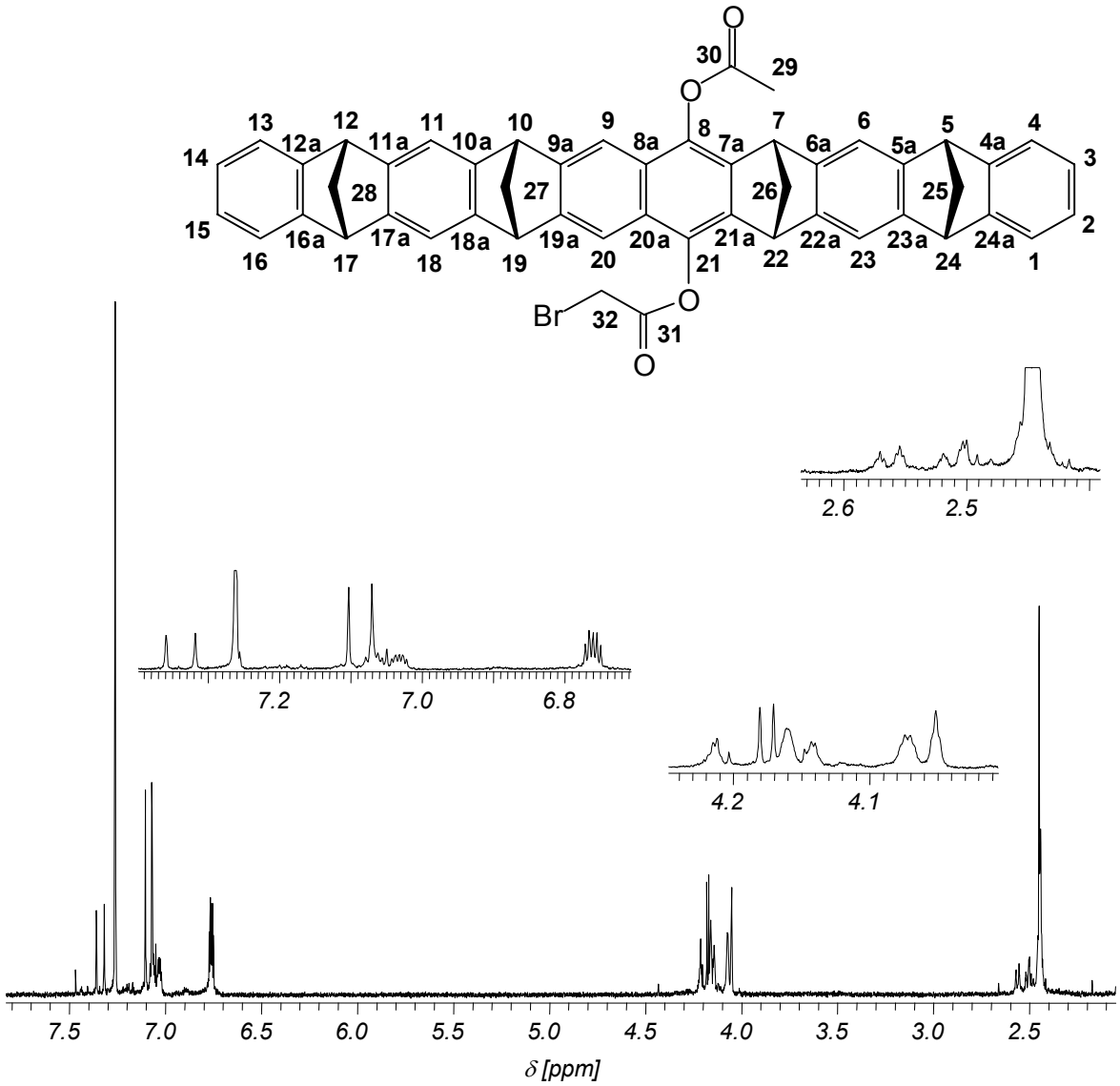
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 20.97 (q, C-18), 25.33 (t, C-16), 47.55 (d, C-4), 47.61 (d, C-1), 49.93 (d, C-7, C-10), 65.51 (t, C-13), 67.25 (t, C-14), 113.05 (d, C-11), 113.34 (d, C-6), 124.50 (C-5a), 124.93 (C-11a), 136.98 (s, C-12a), 137.68 (s, C-4a), 139.02 (s, C-5), 139.22 (s, C-12), 141.83 (d, C-2), 142.02 (d, C-3), 142.29 (d, C-8), 142.34 (d, C-9), 149.84 (C-6a), 149.88 (C-10a), 165.80 (s, C-16), 169.24 (s, C-17). Die Signale δ = 139.02, 139.22; 141.83, 142.02; 142.29, 142.34; 149.84, 149.88; können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind innerhalb jeder Gruppe (jeweils durch Semikola voneinander getrennt) austauschbar.

Darstellung von 8-Acetoxy-21-bromacetyl-(5α,7α,10α,12α,17α,19α,22α,24α) 5,7,10,12,17, 19,22,24-octahydro-5,24:7,22:10,19:12,17-tetramethanodecacen **43**



47 **43**

100 mg (0.15 mmol) **47**[73] werden in ca. 3 mL trockenem THF vorgelegt. Die gerührte Lösung wird zunächst mit einer Lösung von 14 mg (0.58 mmol) NaH in 3 mL trockenem THF versetzt. Nach 40 min Rühren bei RT werden 25 µL (0.3 mmol) Bromessigsäurebromid zur Reaktionsmischung hinzugegeben und die Mischung für weitere 19 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird am Rotationsverdampfer im Vakuum von überschüssigem Bromessigsäurebromid und THF befreit und der Rückstand dann in Ethylacetat aufgenommen. Die Ethylacetat-Phase wird dreimal mit je 30 mL wässriger HCl (2M), dreimal mit je 30 mL ges. wässriger $NaHCO_3$-Lösung und dreimal mit je 30 mL dest. Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird die Lösung am Rotationsverdampfer im Vakuum eingeengt und man erhält 100 mg an Rohprodukt, welches weiter mittels Säulenchromatographie an Kieselgel aufgetrennt wird. (Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat = 3/1). Es lassen sich 20 mg (0.026 mmol) **43** als beigefarbener Feststoff isolieren (Schmp. > 300°C). Die Ausbeute beträgt 17%.



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.45 ppm (s, 3 H, 29-H), 2.44 (m, 6 H, 25-H^i, 25-H^a, 26-H^a, 27-H^a, 28-H^i, 28-H^a), 2.51 (dm, 1 H, ^2J(27-H^i, 27-H^a) = 8 Hz, 27-H^i), 2.56 (dm, 1 H, ^2J(26-H^i, 26-H^a) = 8 Hz, 26-H^i), 4.05 (t, 2 H, 12-H, 17-H), 4.06 (m, 2 H, 5-H, 24-H), 4.14 (m, 1 H, 22-H), 4.16 (s, 2 H, 10-H,19-H), 4.16 (d, 2 H, ^2J(32-H, 32-H$^{'}$) = 11.4 Hz, 32-H), 4.19 (d, 1 H, ^2J(32-H, 32-H$^{'}$) = 11.4 Hz, 32-H') 4.21 (s, 1 H, 7-H), 6.76 (m, 4 H, 2-H, 3-H, 14-H, 15-H), 7.05 (m, 4 H, 1-H, 4-H, 13-H, 16-H), 7.06 (s, 2 H, 11-H, 18-H), 7.10 (s, 2 H, 6-H, 23-H), 7.32 (s, 1 H, 9-H), 7.36 (s, 1 H, 20-H).

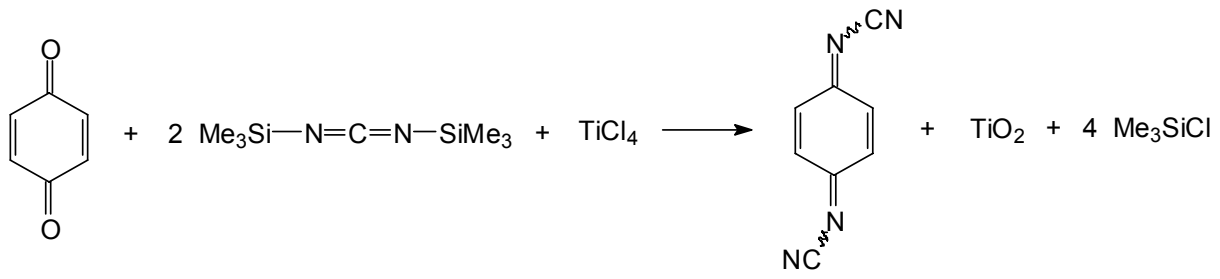
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.00 ppm (q, C-29), 25.37 (t, C-32), 48.16 (d, C-22), 48.30 (d, C-7), 50.80 (d, C-19, C-10), 51.21 (d, C-5, C-12, C-17, C-24), 64.14 (t, C-26), 65.02 (t, C-27), 67.77 (t, C-25), 67.82 (t, C-28), 113.03 (d, C-20), 113.34 (d, C-9), 116.46 (d, C-11, C-18), 116.95 (d, C-23), 117.04 (d, C-6), 121.75 (d, C-4), 136.93 (s, C-21), 137.66 (s, C-8), 137.93 (s, C-21a), 138.14 (s, C-7a), 145.60 (s, C-6a), 145.76 (s, C-22a), 146.69 (s, C-10a, C-18a), 148.05 (s, C-4a), 148.20 (s, C-24a), 148.79 (s, C-9a), 148.82 (s, C-19a), 150.68 (s, C-12a, C-16a), 165.53 (s, C-31), 169.01 (s, C-30).

Die Signale δ = 67.77, 67.82; 116.95, 117.04; 145.60, 145.76; 148.05, 148.20; 148.79, 148.82; können nicht eindeutig zugeordnet werden und sind innerhalb jeder Gruppe (jeweils durch Semikola voneinander getrennt) austauschbar.

MS (70 eV), *m/z* (%): 778 (4) [M^+], 658 (25) [M^+ - C_2H_2BrO], 616 (100) [M^+ - $C_4H_5BrO_2$], 230 (15) [M^+ - $C_{18}H_{14}$], 43 (25) [C_2H_3O]

IR (diffus): 3046 (C-H), 2973 (C-H), 2933 (C-H), 2859 (C-H), 1764 (C=O), 1189 (C-O)

Darstellung von *N,N'*-Dicyanchinodiimin[177, 178]

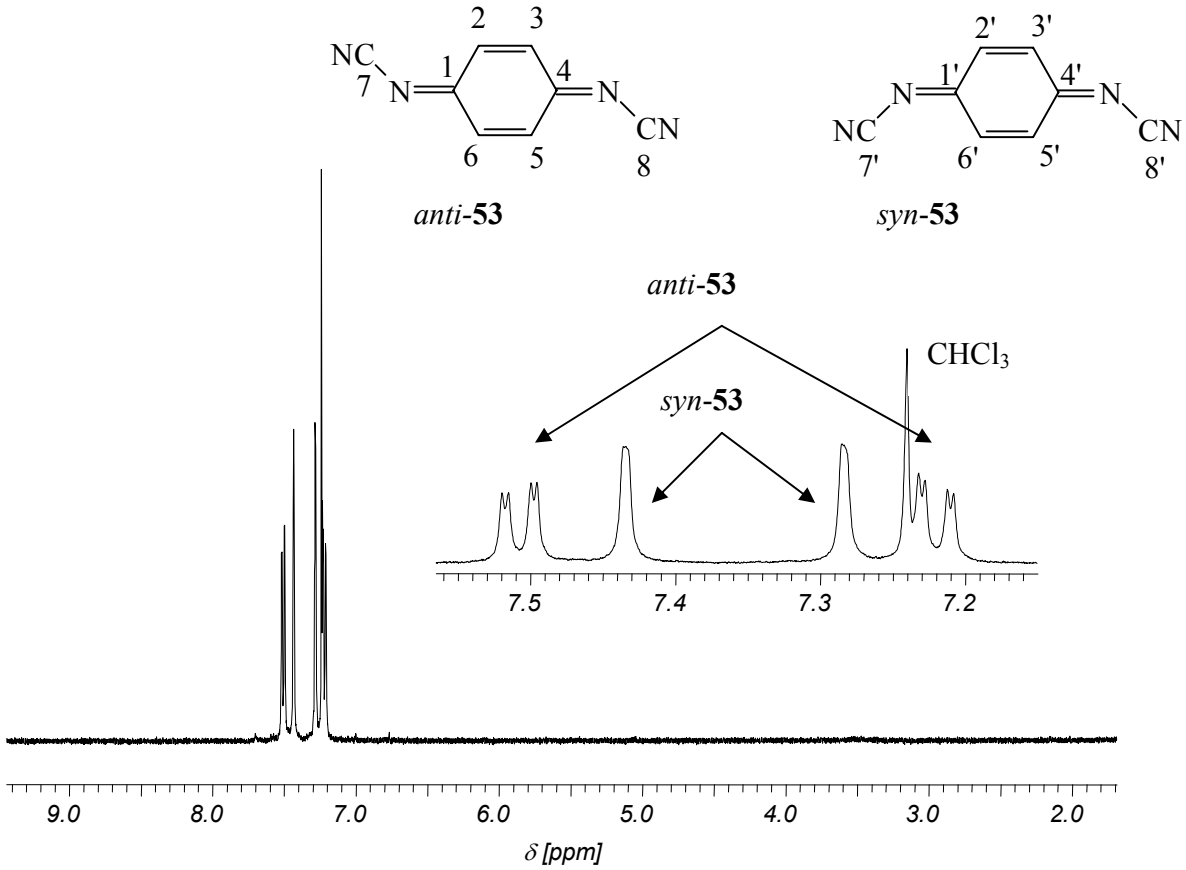


22 **53**

In einem wasserfreien 100 mL Kolben mit Tropftrichter werden 1.08 g (0.01 mol) *p*-Benzochinon **22** in 30 mL absolutem Dichlormethan vorgelegt. Zu dieser Lösung werden zunächst 20 mL einer einmolaren $TiCl_4$-Lösung in CH_2Cl_2 (0.02 mol) gegeben. Daraufhin werden 5 mL (0.022 mol, 4.1 g) Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in 20 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 zur Reaktionsmischung zügig hinzugetropft. Bei Raumtemperatur wird die nun dunkelbraune Lösung für weitere zwei Stunden im Argongegenstrom gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch in 700 mL Petrolether (30-60° C) gegeben und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wird in 400 mL Toluol suspendiert und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird nun auf 20 mL eingeengt und wiederum in 500 mL Petrolether (30-60° C) gegeben. Der hierbei entstandene Niederschlag wird abfiltriert und in Chloroform aufgenommen. Der unlösliche Anteil wird abfiltriert und das gelb/orange Filtrat bis zur Trockne eingeengt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Es ergibt sich eine Ausbeute von 0.72 g (4.9 mmol) (45%) des gelb/grünen Produktes **53**, das aus 60% *syn* und 40 % *anti* besteht.

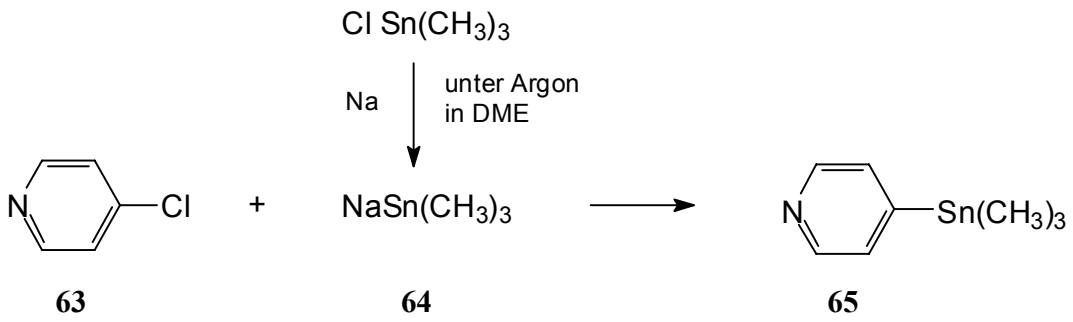


^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]= 7.22 (dd, 2H, ^{4}J(2-H, 6-H) = ^{4}J(3-H, 5-H) = 2.2 Hz, ^{3}J(2-H,3-H) = ^{3}J(5-H, 6-H) = 10.0 Hz, 2-H, 5-H), 7.29 (s, 5'-H, 6'-H), 7.43 (s, 2'-H, 3'-H), 7.51 (dd, 2H, ^{4}J(2-H, 6-H) = ^{4}J(3-H, 5-H) = 2.2 Hz, ^{3}J(2-H, 3-H) = ^{3}J(5-H, 6-H) = 9.8 Hz, 3-H, 6-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 112.93 (s, C-7', C-8', C-7, C-8), 128.53 (d, C-5',C-6'), 129.99 (d, C-2, C-5), 137.83 (d, C-2', C-3'), 138.70 (d, C-3, C-6), 174.36 (s, C-1', C-4'), 174. 52 (s, C-1, C-4) Die Signale bei 128.53 und 129.99, bei 137.83 und 138.70 und bei 174.36 und 174.52 konnten nicht exakt zugeordnet werden und sind daher gegeneinander austauschbar.

Darstellung eines erweiterten Bipyridinium-Salzes **58**

Darstellung von 4-Trimethylstannylpyridin: [185]

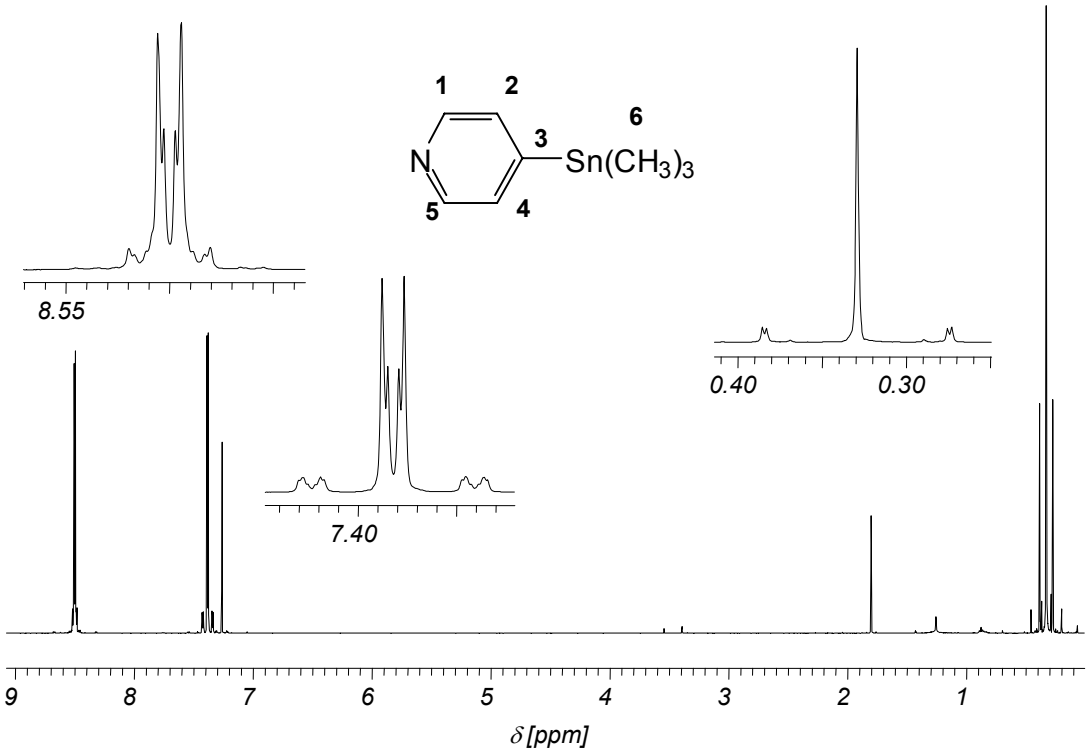


Unter Argongegenstrom wird eine Lösung von Chlortrimethylstannan (10.35 g, 50 mmol) in 10 ml trockenem DME (1,2-Dimethoxyethan) zu einer gerührten Suspension von kleinen Würfeln (ca. 2 mm Würfel) von metallischem Natrium (3.7 g, 0.16 mol) in 35 ml DME bei 0°C innerhalb von 15 min zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wird die Mischung weitere zwei Stunden bei 0°C gerührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei von gelb nach grün. Über Nacht wird das Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur gebracht und das überschüssige Natrium mit einer D1-Fritte unter Argon abfiltriert. Zu dem auf 0°C gekühlten Filtrat wird eine Lösung von 4-Chlorpyridin* **63** (40 mmol) in 25 ml DME innerhalb von 30 min zugetropft. Dabei verfärbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot. Nach Rühren für weitere drei Stunden bei 0°C wird die Mischung dann über Nacht auf Raumtemperatur gebracht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird die verbleibende hellbraune Suspension mit 50 mL Ether versetzt. Der sich dabei bildende Feststoff wird abfiltriert mit 100 mL Ether gewaschen und das gelbe Filtrat am Rotationsverdampfer vom Ether befreit und der Rest fraktionierend destilliert. Erhalten wurden 7.5 g (31 mmol) 4-Trimethylstannylpyridin **65** als farblose Flüssigkeit (Ausbeute: 62.5 %, Siedepunkt: 90-100°C bei Wasserstrahlvakuum).

*Das 4-Chlorpyridin **63** wird aus seinem Hydrochlorid, das käuflich ist, gewonnen. Dazu werden 6.233 g (40 mmol) 4-Chlorpyridinhydrochlorid in 50 ml Diethylether gegeben und mit 45 ml 1M

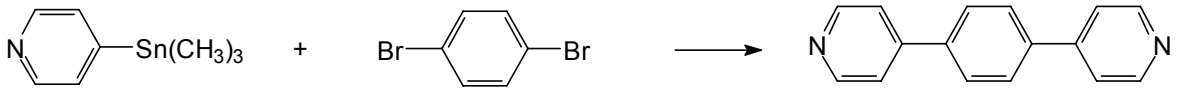
NaOH versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase wird die wässrige noch zweimal mit je 60 ml Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird am Rotationsverdampfer entfernt und man erhält das freie 4-Chlorpyridin.



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 0.33 (s, 9H, ^{2}J (6-H, ^{117}Sn) = 54 Hz , ^{2}J (6-H, ^{119}Sn) = 56 Hz), 7.38 (d, 2H, ^{3}J (1-H, 2-H) = ^{3}J (4-H,5-H) = 5.65 Hz, ^{3}J (2-H/4-H, ^{117}Sn) = 37 Hz , ^{3}J (2-H/4-H, ^{119}Sn) = 46 Hz) 2-H, 4-H), 8.50 (d, 2H, ^{3}J (1-H, 2-H) = ^{3}J (5-H, 4-H) = 5.65 Hz, ^{4}J (2-H/4-H, ^{117}Sn) = 17 Hz , ^{4}J (2-H/4-H, ^{119}Sn) = 20 Hz, 1-H, 5-H).

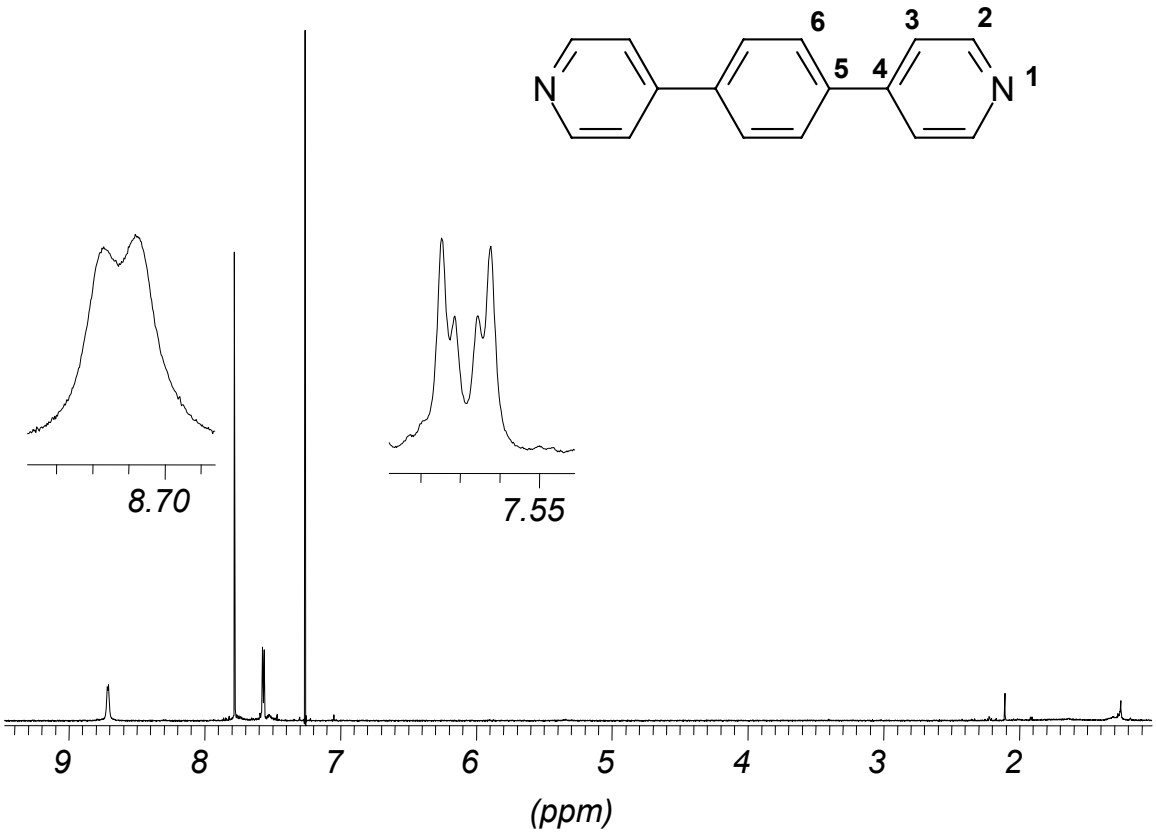
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 153.14 (d, C-1), 148.69 (d, C-2), 131.33 (s, C-3), -9.60 (q, C-6)

Darstellung von 1,4-Bis(4-pyridyl)benzol: [180, 186, 187]



65 **67** **66**

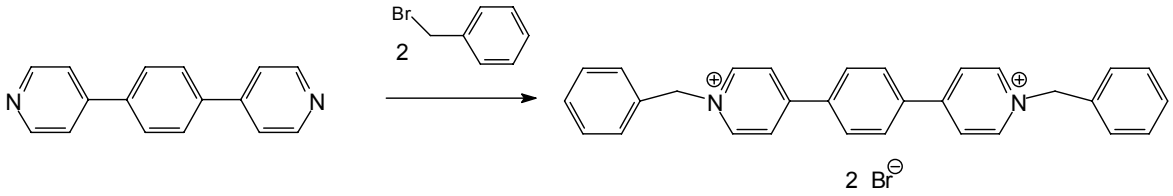
Zu einer Lösung von 0.98 g (4.15 mmol) 1,4-Dibrombenzol **67** und 3.12 g (12.5 mmol) Stannan **65** in 10 mL Toluol werden 0.31 g (0.27 mmol) $Pd(PPh_3)_4$ und 1.77 g (41.7 mmol) LiCl hinzu gegeben. Danach wird die Mischung 4 Tage (85 h) unter Rückfluss gerührt. Die entstandene schwarze Suspension wird in 100 mL Diethylether aufgenommen und dreimal mit je 50 ml ges. $NaHCO_3$, dreimal mit je 50 mL H_2O und dreimal mit je 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten NaCl-Phasen werden noch zweimal mit je 40 mL Diethylether gewaschen. Danach werden die organischen Phasen vereinigt über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingeengt. Erhalten wird ein beigefarbener Feststoff, der säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit zunächst Ethylacetat und dann Ethylacetat/Methanol (1:1) als Elutionsmittel gereinigt wird. Man erhält 0.38 g (0.166 mmol) der gewünschte Verbindung **66** als weißen Feststoff (Ausbeute: 40 %).



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.57 (m, 4H, ^{3}J (2-H, 3-H) = 6 Hz, 3-H), 7.78 (s, 4H, 6-H), 8.71 („d“ breit, 4H, 2-H)

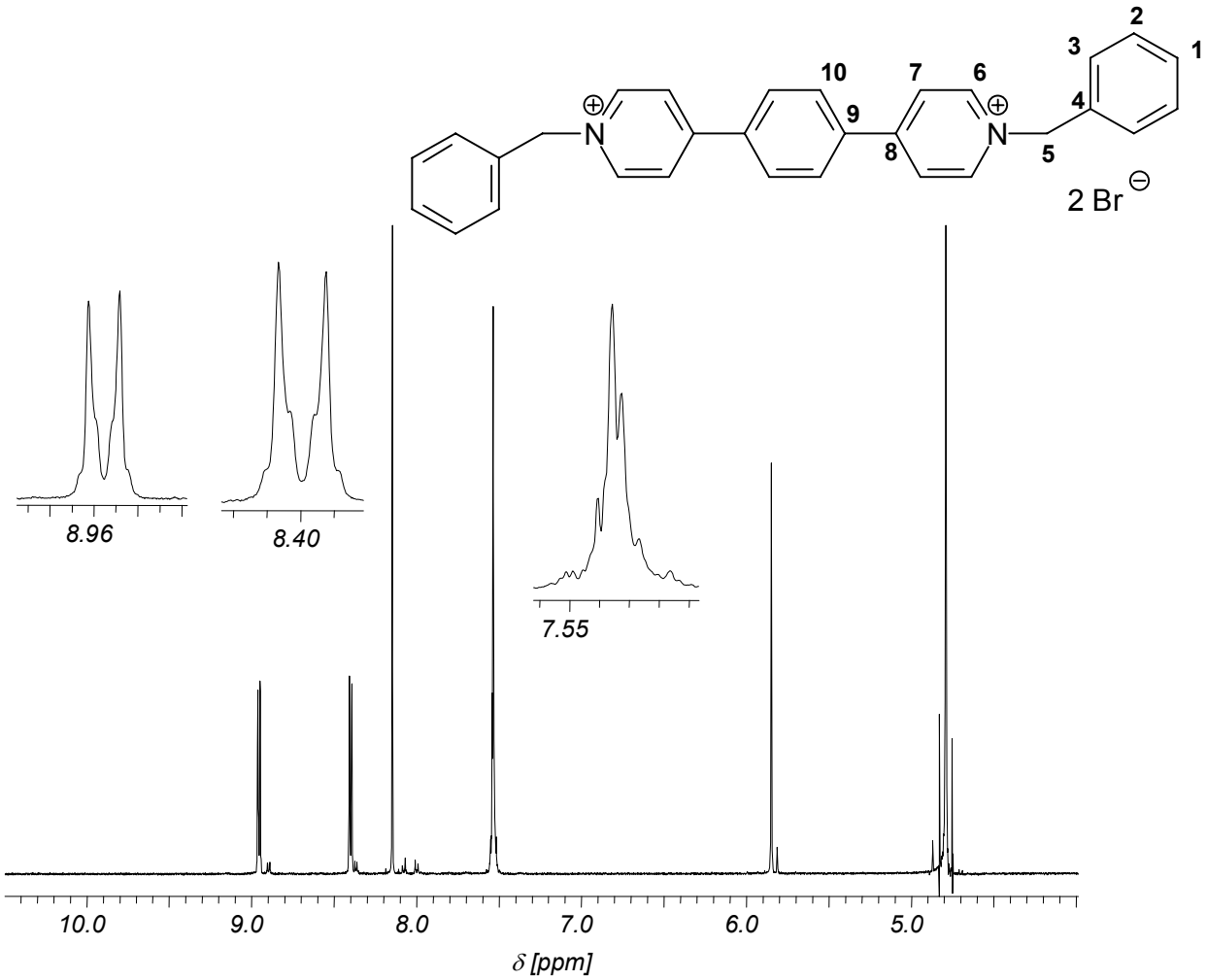
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 121.72 (d, C-3), 127.93 (d, C-6), 138.98 (s, C-5), 147.65 (s, C-4), 150.46 (d, C-2)

Darstellung von 1,4-bis(*N*-Benzyl-4-pyridyl)benzol:[188-190]



66 **68**

177.4 mg (0.76 mmol) 1,4-bis(*N*-Benzyl-4-pyridyl)benzol **66** und 261.3 mg (1.53 mmol) Benzylbromid werden in Acetonitril vorgelegt und für 6 Stunden unter Rückfluss gerührt. Dabei bildet sich ein zitronengelber Niederschlag, welcher nach Ablauf der Reaktionszeit und Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und mit 10 mL kaltem Acetonitril gewaschen wird. Nach Trocknen der Substanz unter Vakuum erhält man 255.8 mg des gewünschten Produktes **68**. (Ausbeute: 81%)



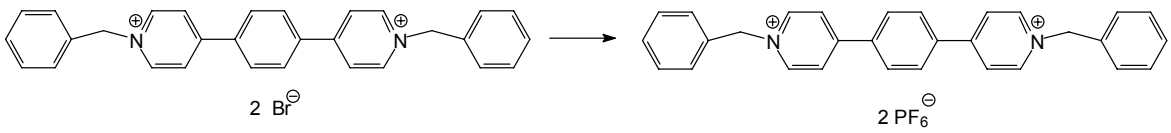
^{1}H-NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm] = 5.85 (s, 4H, 5-H), 7.54 (m, 10H, 1-H, 2-H, 3-H), 8.15 (s, 4H, 10-H), 8.40 (d, 4H, ^{3}J (6-H, 7-H) = 7 Hz, 7-H), 8.96 (d, 4H, ^{3}J (6-H, 7-H) = 7 Hz, 6-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, D_2O): δ [ppm] = 64.02 (t, C-5), 125.67 (d, C-7), 129.06 (d, C-1), 129.22 (d, C-3) 129.67 (d, C-2), 129.99 (d, C-10), 132.94 (s, C-4), 144.50 (d, C-6), 155.71 (s, C-8), 162.31 (s, C-9).

IR (diffus): 3109 (C-H), 3020 (C-H), 2937 (C-H),1631 ($N^{+}CH_2$), 1494 (C=C), 833 (1,4-Disubstitution bei Aromaten), 739 und 695 (Monosubstitution bei Aromaten)

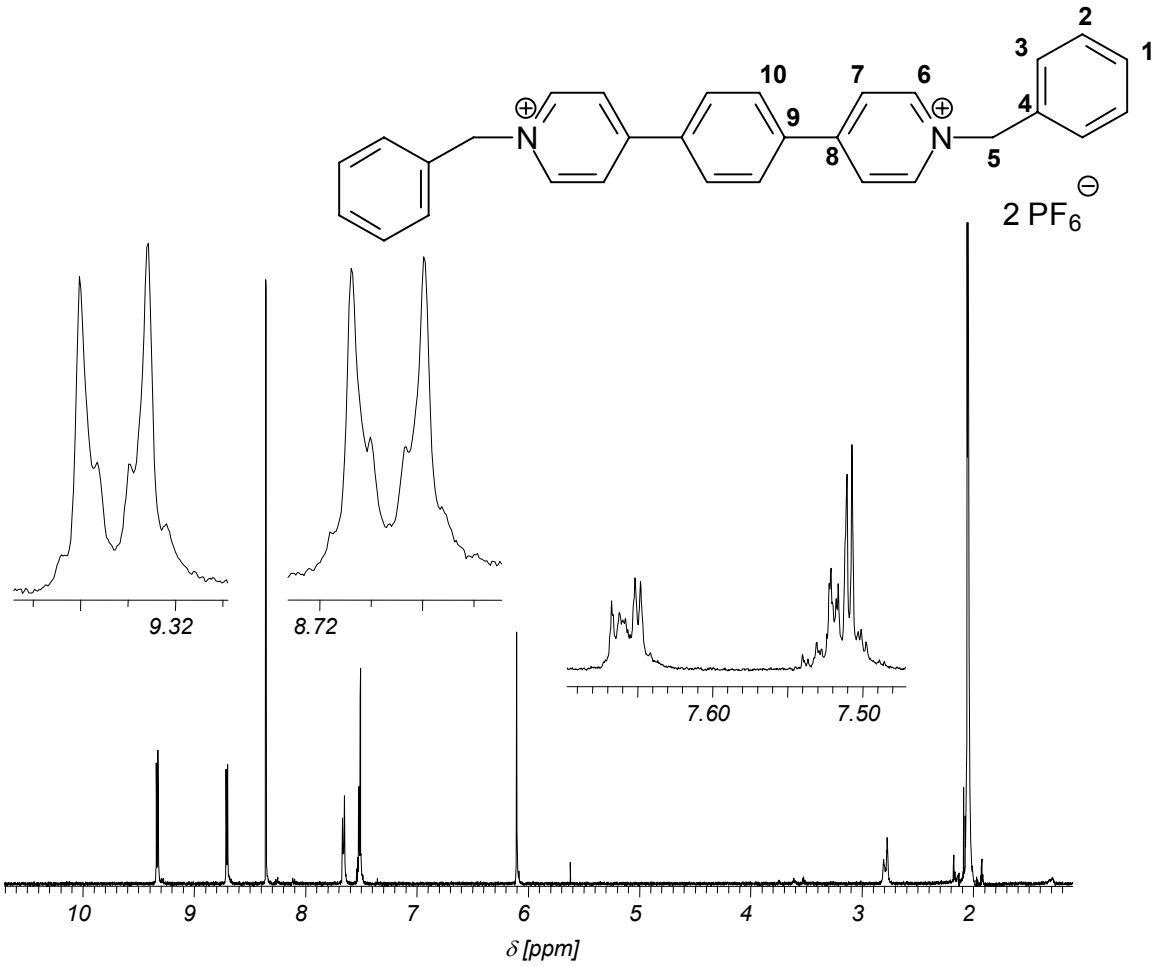
MS (70 eV), *m*/*z* (%) : 321 (8) [M^{+} -CH_2Ph], 232 (93) [M^{+} -2 * CH_2Ph], 91 (100) [CH_2Ph]

Darstellung von 1,4-bis(*N*-Benzyl-4-pyridyl)benzol: [191]



68 **58**

100 mg des 1,4-Bis(*N*-benzyl-4-pyridyl)benzols **68** werden in 4 mL dest. Wasser suspendiert und so lange tropfenweise mit Methanol versetzt bis sich eine klare Lösung ergibt. Diese Lösung wird mit 0.2 mL einer gesättigten Ammoniumhexafluorphosphat-Lsg. versetzt und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet wird. Man erhält 107 mg (0.152 mmol) Rohprodukt als hellgelben Feststoff; dies entspricht einer Ausbeute von 87 %. Durch Umkristallisation aus Chloroform konnten 15 mg **58** in reiner Form erhalten werden.



^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm]= 6.10 (s, 4H, 5-H), 7.51 (m, 6H, 1-H, 2-H),7.66 (m, 4H, 3-H), 8.36 (s, 4H, 10-H), 8.71 (d, 4H, ^{3}J (6-H, 7-H) = 7 Hz, 7-H), 9.33 (d, 4H, ^{3}J (6-H, 7-H) = 7 Hz, 6-H)

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 64.99 (t, C-5), 126.90 (d, C-7), 129.97 (d, C-1), 130.01 (d, C-3) 130.44 (d, C-2), 130.74 (d, C-10), 134.59 (s, C-4), 138.21 (d, C-6), 146.04 (s, C-8), 156.22 (s, C-9)

IR (diffus): 3140 (C-H), 2919 (C-H), 2850 (C-H), 1638 ($N^{+}CH_2$), 1459 (C=C), 827 (1,4-Disubstitution bei Aromaten), 755 und 700 (Monosubstitution bei Aromaten)

MS (70 eV), *m*/*z* (%): 321 (8) [M^{+} -CH_2Ph], 232 (93) [M^{+} -2 * CH_2Ph], 91 (100) [CH_2Ph]

5.4 Titrationen

Zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter wurden ^{1}H-NMR-Titrationen an einem 500 MHz-NMR-Spektrometer mit konstanter Substratkonzentration durchgeführt. Zur Auswertung wurde das Programm TableCurve 2D[192] und zur graphischen Darstellung das Programm SigmaPlot 8.0[193] verwendet.

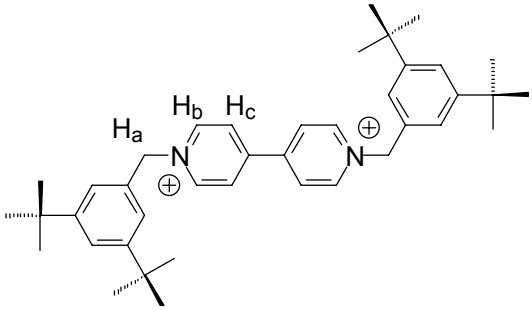
Im Folgenden werden die unten angegebenen Abkürzungen verwendet:

m	eingewogene Masse
M	Molekulargewicht
Index R	Rezeptor
Index S	Substrat
V_0	Volumen der Substratlösung
V	Volumen der Titrationslösung
$[R]_0$, $[S]_0$	Gesamtkonzentration Rezeptor bzw. Substrat
T	Temperatur
δ_S	beobachtete chemische Verschiebung des Substrates
δ_0	chemische Verschiebung des freien Substrates
$\Delta\delta$	chemisch induzierte Hochfeldverschiebung
$\Delta\delta_{max}$	maximale chemisch induzierte Hochfeldverschiebung des Substrates bei vollständiger Komplexierung
$\Delta\delta_{obs}$	beobachtete chemisch induzierte Hochfeldverschiebung des Substrates
$\Delta\delta_{calc}$	berechnete chemisch induzierte Hochfeldverschiebung des Substrates
δ_C	chemische Verschiebungen des hypothetischen (1:1)-Komplexes
K_a	Komplexassoziationskonstante

In den graphischen Darstellungen sind die experimentellen Daten (•) und die nicht-lineare Regression (-) dargestellt.

5.4.1 Titrationen mit konstanter Gastkonzentration

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	CD_2Cl_2	M_S [g · mol^{-1}]	852.18	$[S]_0$ [10^{-3} M]	3.290
T [°C]	25	m_R [mg]	3.15		
Substrat	**(D0)$_2$B^{2+}**	m_S [mg]	8.41		



δ_0 (H_a) [ppm] = 5.775

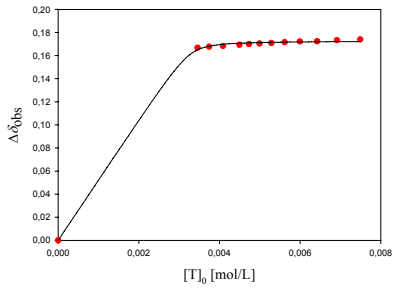
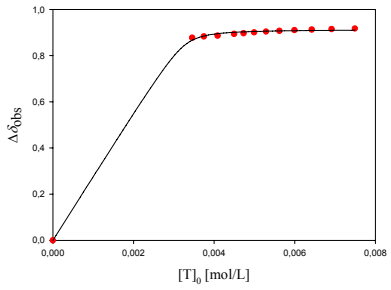
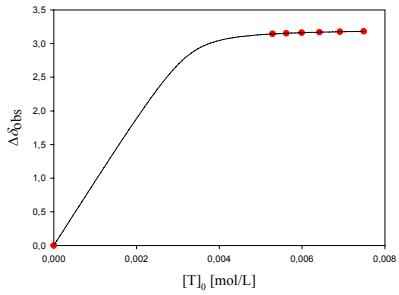
δ_0 (H_b) [ppm] = 8.882

δ_0 (H_c) [ppm] = 8.435

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_a)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0075	5.601	0.174	0.172
0.65	0.0069	5.602	0.173	0.172
0.70	0.0064	5.603	0.172	0.172
0.75	0.0060	5.603	0.172	0.172
0.80	0.0056	5.604	0.172	0.172
0.85	0.0053	5.604	0.171	0.172
0.90	0.0050	5.605	0.171	0.171
0.95	0.0047	5.605	0.170	0.171
1.00	0.0045	5.606	0.169	0.171
1.10	0.0041	5.607	0.168	0.170
1.20	0.0037	5.608	0.168	0.168
1.30	0.0035	5.609	0.167	0.165

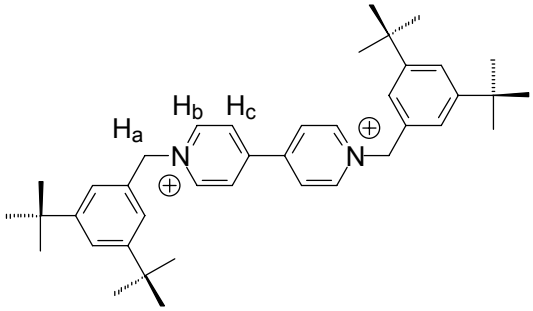
V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_b)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0075	7.965	0.917	0.910
0.65	0.0069	7.968	0.915	0.909
0.70	0.0064	7.970	0.913	0.909
0.75	0.0060	7.972	0.910	0.908
0.80	0.0056	7.975	0.907	0.907
0.85	0.0053	7.979	0.904	0.906
0.90	0.0050	7.982	0.901	0.904
0.95	0.0047	7.986	0.897	0.903
1.00	0.0045	7.989	0.894	0.901
1.10	0.0041	7.996	0.886	0.895
1.20	0.0037	8.000	0.883	0.885
1.30	0.0035	8.005	0.877	0.867

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_c)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0075	5.248	3.182	3.181
0.65	0.0069	5.254	3.176	3.176
0.70	0.0064	5.262	3.168	3.169
0.75	0.0060	5.269	3.162	3.162
0.80	0.0056	5.279	3.151	3.153
0.85	0.0053	5.285	3.145	3.143

		
$\Delta\delta_{max}$ (N^{+}-C$\underline{H}_2$) = 0.17	$\Delta\delta_{max}$ (H^{o}) = 0.91	$\Delta\delta_{max}$ (H^{m}) = 3.22

(D0)$_2$B^{2+}@8b: ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25 ˚C): δ_C [ppm] = 1.48 (s, 36H, *t*butyl-C$\underline{H}_3$), 2.25 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.3 (m, 8H, **8b**: Brücken), 4.09 (s, 2H, **8b**: 5-H), 4.15 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.29 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.45 (s, 2H, **8b**: 8-H), 5.21 (d, 4H, H^m), 5.60 (s, 4H, $N^+C\underline{H}_2$), 5.75 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.13 (dd, 2H, 2-H), 6.24 (dd, 2H, **8b**: 12-H), 6.65 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 7.11 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.47 (s, 2H, **8b**: 4-H), 7.48 (d, 4H, H_{ar}), 7.61 (d, 2H, **8b**: 9-H), 7.73 (t, 2H, H_{ar}), 7.97 (d, 4H, H^o).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	M_S [g · mol^{-1}]	852.18	$[S]_0$ [10^{-3} M]	5.222
T [°C]	25	m_R [mg]	4.75		
Substrat	**$(D0)_2B^{2+}$**	m_S [mg]	13.35		



δ_0 (H_a) [ppm] = 6.055

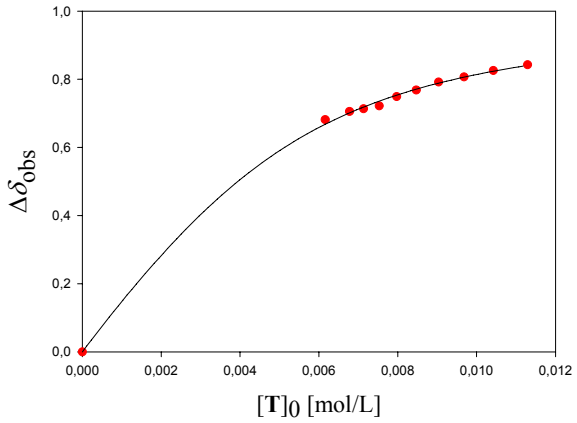
δ_0 (H_b) [ppm] = 9.454

δ_0 (H_c) [ppm] = 8.706

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_a)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0113	5.889	0.151	0.152
0.65	0.0104	5.892	0.148	0.147
0.70	0.0097	5.896	0.144	0.143
0.75	0.0090	5.900	0.140	0.139
0.80	0.0085	5.904	0.136	0.136
0.85	0.0080	5.908	0.132	0.132
0.90	0.0075	5.914	0.126	0.128
0.95	0.0071	5.916	0.124	0.125
1.00	0.0068	5.918	0.122	0.121
1.10	0.0062	5.924	0.116	0.115
1.20	0.0056	5.931	0.109	0.109

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_b)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0113	8.611	0.843	0.840
0.65	0.0104	8.628	0.826	0.824
0.70	0.0097	8.647	0.807	0.806
0.75	0.0090	8.662	0.792	0.789
0.80	0.0085	8.685	0.768	0.771
0.85	0.0080	8.704	0.749	0.753
0.90	0.0075	8.732	0.722	0.736
0.95	0.0071	8.740	0.713	0.718
1.00	0.0068	8.748	0.706	0.701
1.10	0.0062	8.772	0.682	0.668

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_c)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0113	5.256	3.424	3.414
0.65	0.0104	5.302	3.378	3.390
0.70	0.0097	5.318	3.362	3.363
0.75	0.0090	5.349	3.331	3.334
0.80	0.0085	5.373	3.307	3.302



K_a [M^{-1}] = 730 ± 73

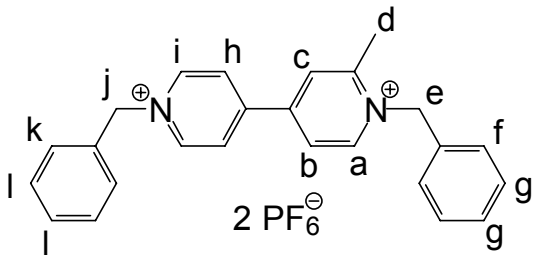
$\Delta\delta_{max}$ (H_a) = 0.20

$\Delta\delta_{max}$ (H_b) = 1.01

$\Delta\delta_{max}$ (H_c) = 4.12

(D0)$_2$B^{2+}@8b: ^{1}H NMR (500 MHz, Acetone-d_6/$CDCl_3$ (2/1), 25 ˚C): δ_C [ppm] = 1.48 (s, 36H, *t*butyl-C<u>H</u>$_3$), 2.20 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.3 (m, 8H, **8b**: Brücken), 4.06 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.12 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.34 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.48 (s, 2H, **8b**: 5-H), 4.59 (d, 4H, H^m), 5.54 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 5.77 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 5.86 (s, 4H, N$^+$C<u>H</u>$_2$), 6.42 (dd, 2H, **8b**: 12-H), 7.05 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 7.26 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.54 (s, 2H, **8b**: 9-H), 7.62 (d, 4H, H_{ar}), 7.68 (d, 2H, **8b**: 4-H), 7.71 (t, 2H, H_{ar}), 8.44 (d, 4H, H^o).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	M_S [g · mol^{-1}]	641.95	$[S]_0$ [10^{-3} M]	3.116
T [°C]	25	m_R [mg]	4.17		
Substrat	**(D0')$_2$MeB^{2+}**	m_S [mg]	6.00		



δ_0 (H_a) [ppm] = 9.245
δ_0 (H_b) [ppm] = 8.579
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.728
δ_0 (H_d) [ppm] = 3.020
δ_0 (H_e) [ppm] = 6.097
δ_0 (H_h) [ppm] = 8.728
δ_0 (H_i) [ppm] = 9.422
δ_0 (H_j) [ppm] = 6.109

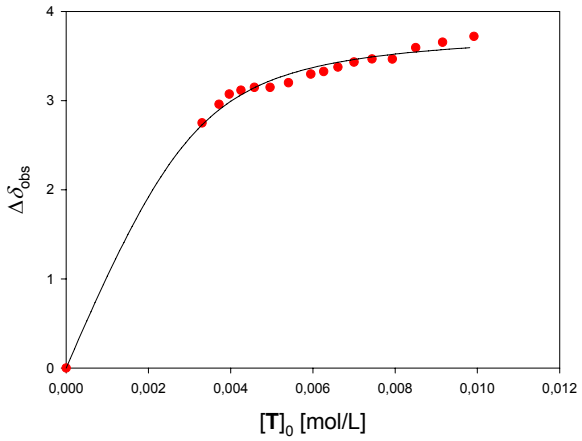
V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_h)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0099	5.008	3.719	3.596
0.65	0.0092	5.073	3.655	3.571
0.70	0.0085	5.135	3.593	3.546
0.75	0.0079	5.262	3.466	3.519
0.80	0.0074	5.261	3.467	3.490
0.85	0.0070	5.296	3.432	3.461
0.90	0.0066	5.352	3.376	3.430
0.95	0.0063	5.402	3.325	3.398
1.00	0.0059	5.430	3.297	3.365
1.10	0.0054	5.528	3.200	3.296
1.20	0.0050	5.580	3.148	3.222
1.30	0.0046	5.580	3.148	3.144
1.40	0.0042	5.612	3.115	3.064
1.50	0.0040	5.655	3.073	2.981
1.60	0.0037	5.769	2.958	2.897

1.80	0.0033	5.978	2.750	2.728
2.00	0.0030	6.024	2.704	/

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_j)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0099	5.684	0.426	0.415
0.65	0.0092	5.691	0.418	0.412
0.70	0.0085	5.699	0.410	0.409
0.75	0.0079	5.699	0.410	0.406
0.80	0.0074	5.713	0.396	0.403
0.85	0.0070	5.713	0.396	0.399
0.90	0.0066	5.717	0.392	0.396
0.95	0.0063	5.723	0.386	0.392
1.00	0.0059	5.731	0.378	0.388
1.10	0.0054	5.733	0.376	0.380
1.20	0.0050	5.744	0.366	0.372
1.30	0.0046	5.749	0.360	0.363
1.40	0.0042	5.612	0.356	0.353
1.50	0.0040	5.655	0.354	0.344
1.60	0.0037	5.769	0.340	0.334
1.80	0.0033	5.978	0.315	0.315
2.00	0.0030	6.024	0.308	/

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_a)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0099	8.928	0.318	0.309
0.65	0.0092	8.934	0.311	0.307
0.70	0.0085	8.940	0.306	0.305
0.75	0.0079	8.940	0.305	0.302
0.80	0.0074	8.950	0.295	0.300
0.85	0.0070	8.950	0.295	0.297
0.90	0.0066	8.954	0.291	0.294
0.95	0.0063	8.958	0.287	0.291
1.00	0.0059	8.964	0.282	0.288
1.10	0.0054	8.966	0.279	0.282
1.20	0.0050	8.974	0.271	0.276

1.30	0.0046	8.978	0.267	0.269
1.40	0.0042	8.981	0.265	0.262
1.50	0.0040	8.988	0.257	0.254
1.60	0.0037	8.993	0.253	0.247
1.80	0.0033	9.010	0.235	0.232
2.00	0.0030	9.022	0.223	/



K_a [M^{-1}] = 2300 ± 230

$\Delta\delta_{max}$ (H_h) = 3.82

$\Delta\delta_{max}$ (H_a) = 0.33

$\Delta\delta_{max}$ (H_j) = 0.44

$\Delta\delta_{max}$ (H_e) = 0.12

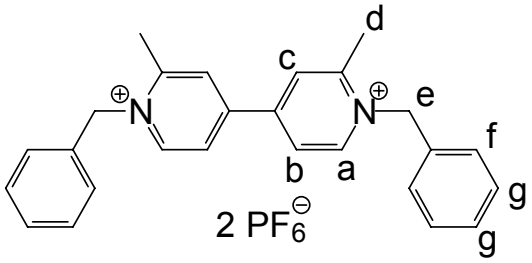
$\Delta\delta_{max}$ (H_i) = 1.96

$\Delta\delta_{max}$ (H_b) = 1.75

$\Delta\delta_{max}$ (H_c) = 1.86

(D0')$_2$MeB^{2+}@8b: ^{1}H NMR (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2/1), 25 ˚C): δ_C [ppm] = 3.00 (s, 3H, C<u>H</u>$_3$), 2.38 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.4 (m, 8H, **8b**: Brücken), 4.25 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.29 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.31 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.39 (s, 2H, **8b**: 5-H), 4.91 (d, 2H, H_h), 5.67 (s, 2H, H_j), 5.95 (s, 2H, H_e), 6.15 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.33 (dd, 2H, **8b**: 12-H), 6.58 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 6.83 (d, 1H, H_b), 6.87 (s, 1H, H_c), 6.88 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 7.33 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.46 (d, 2H, H_i), 7.53 (s, 2H, **8b**: 4-H), 7.53 (s, 2H, **8b**: 9-H), 7.46 (t, 2H, H_f), 7.58 (m, 6H, H_l, H_g), 7.72 (t, 2H, H_k), 8.92 (d, 2H, H_a).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	Aceton-d_6/ $CDCl_3$ (2:1)	M_S [g · mol^{-1}]	656.43	$[S]_0$ [10^{-3} M]	3.351
T [°C]	25	m_R [mg]	4.48		
Substrat	**(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}**	m_S [mg]	6.60		



δ_0 (H_a) [ppm] = 9.247
δ_0 (H_b) [ppm] = 8.576
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.706
δ_0 (H_d) [ppm] = 3.034
δ_0 (H_e) [ppm] = 6.097

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_a)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0107	8.596	0.650	0.642
0.65	0.0098	8.624	0.622	0.617
0.70	0.0091	8.625	0.622	0.593
0.75	0.0085	8.690	0.557	0.571
0.80	0.0080	8.718	0.529	0.550
0.85	0.0075	8.731	0.516	0.531
0.90	0.0071	8.763	0.484	0.513
0.95	0.0067	8.756	0.491	0.496
1.00	0.0064	8.772	0.475	0.480
1.10	0.0058	8.787	0.460	0.451
1.20	0.0053	8.811	0.436	0.425
1.30	0.0049	8.827	0.420	0.402
1.40	0.0046	8.841	0.405	0.381
1.50	0.0043	8.866	0.380	0.362
1.60	0.0040	8.890	0.357	0.345
1.80	0.0036	8.977	0.270	0.315
2.00	0.0032	8.981	0.266	/

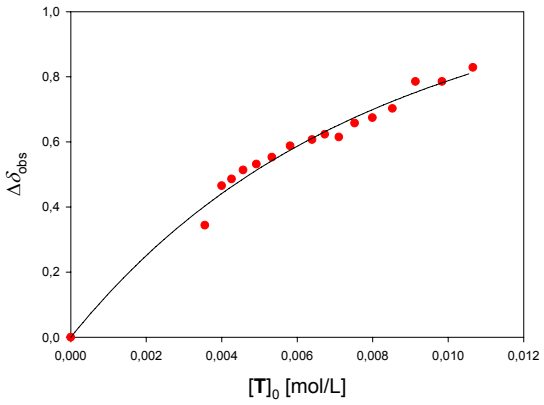
V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_b)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$

0.60	0.0107	7.747	0.829	0.813
0.65	0.0098	7.791	0.785	0.781
0.70	0.0091	7.790	0.786	0.752
0.75	0.0085	7.873	0.703	0.725
0.80	0.0080	7.902	0.675	0.699
0.85	0.0075	7.919	0.658	0.675
0.90	0.0071	7.961	0.615	0.652
0.95	0.0067	7.953	0.623	0.631
1.00	0.0064	7.969	0.607	0.611
1.10	0.0058	7.988	0.588	0.575
1.20	0.0053	8.023	0.553	0.542
1.30	0.0049	8.044	0.532	0.513
1.40	0.0046	8.062	0.514	0.486
1.50	0.0043	8.090	0.486	0.463
1.60	0.0040	8.110	0.466	0.441
1.80	0.0036	8.232	0.344	0.403
2.00	0.0032	8.237	0.339	/

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_c)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0107	7.906	0.800	0.785
0.65	0.0098	7.948	0.758	0.754
0.70	0.0091	7.949	0.757	0.725
0.75	0.0085	8.027	0.679	0.698
0.80	0.0080	8.055	0.651	0.673
0.85	0.0075	8.070	0.636	0.650
0.90	0.0071	8.119	0.587	0.628
0.95	0.0067	8.109	0.597	0.607
1.00	0.0064	8.125	0.581	0.587
1.10	0.0058	8.139	0.567	0.552
1.20	0.0053	8.174	0.532	0.520
1.30	0.0049	8.189	0.517	0.492
1.40	0.0046	8.211	0.495	0.466

1.50	0.0043	8.241	0.465	0.443
1.60	0.0040	8.262	0.444	0.422
1.80	0.0036	8.381	0.325	0.385
2.00	0.0032	8.381	0.325	/

V [mL]	$[8b]_0$ [M]	δ_S (H_e)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0107	5.765	0.332	0.325
0.65	0.0098	5.783	0.314	0.312
0.70	0.0091	5.784	0.313	0.300
0.75	0.0085	5.816	0.280	0.289
0.80	0.0080	5.828	0.269	0.278
0.85	0.0075	5.835	0.262	0.268
0.90	0.0071	5.854	0.243	0.259
0.95	0.0067	5.850	0.246	0.250
1.00	0.0064	5.858	0.239	0.242
1.10	0.0058	5.865	0.232	0.228
1.20	0.0053	5.878	0.219	0.214
1.30	0.0049	5.884	0.213	0.203
1.40	0.0046	5.894	0.203	0.192
1.50	0.0043	5.905	0.192	0.182
1.60	0.0040	5.914	0.183	0.174
1.80	0.0036	5.961	0.136	0.159
2.00	0.0032	5.963	0.134	/



K_a [M^{-1}] = 140 ± 14

$\Delta\delta_{max}$ (H_a) = 1.16

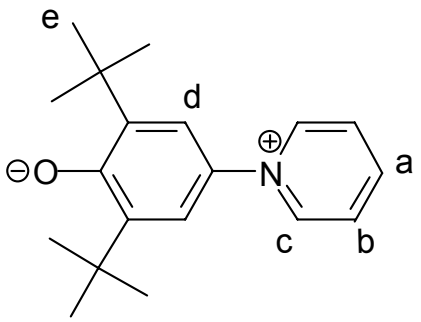
$\Delta\delta_{max}$ (H_b) = 1.43

$\Delta\delta_{max}$ (H_c) = 1.41

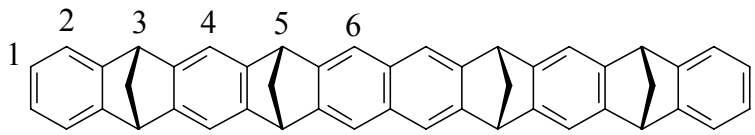
$\Delta\delta_{max}$ (H_e) = 0.59

(D0')$_2$Me$_2$B^{2+}@8b: ^{1}H NMR (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2/1), 25 ˚C): δ_C [ppm] = 2.70 (s, 3H, C<u>H</u>$_3$), 2.44 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.4 (m, 8H, **8b**: Brücken), 4.25 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.25 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.31 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.36 (s, 2H, **8b**: 5-H), 5.52 (s, 4H, H_e), 6.39 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.43 (dd, 2H, **8b**: 12-H), 6.58 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 6.98 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 7.15 (d, 2H, H_b), 7.17 (d, 4H, H_f), 7.33 (s, 2H, H_c), 7.39 (s, 2H, **8b**: 9-H), 7.46 (d, 2H, H_i), 7.41 (s, 2H, **8b**: 4-H), 7.41 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.52 (m, 6H, H_g), 8.12 (d, 2H, H_a).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	584.76	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	$CDCl_3$	M_S [g · mol^{-1}]	283.41	$[S]_0$ [10^{-3} M]	5.304
T [°C]	25	m_R [mg]	4.01		
Substrat	**60**	m_S [mg]	4.51		



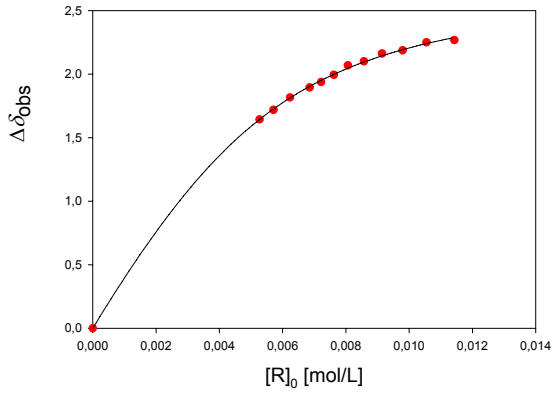
δ_0 (H_a) [ppm] = 8.433
δ_0 (H_b) [ppm] = 8.285
δ_0 (H_c) [ppm] = 9.119
δ_0 (H_d) [ppm] = 7.394
δ_0 (H_e) [ppm] = 1.496



δ_0 (H_1) [ppm] = 6.76
δ_0 (H_2) [ppm] = 7.05
δ_0 (H_3) [ppm] = 4.06
δ_0 (H_4) [ppm] = 7.07
δ_0 (H_5) [ppm] = 4.16
δ_0 (H_6) [ppm] = 7.29

V [mL]	$[T]_0$ [M]	δ_S (H_b)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0114	6.017	2.268	2.289
0.65	0.0106	6.035	2.250	2.241
0.70	0.0098	6.098	2.187	2.193
0.75	0.0091	6.123	2.163	2.144
0.80	0.0086	6.185	2.100	2.096
0.85	0.0081	6.216	2.069	2.047
0.90	0.0076	6.291	1.994	1.999
0.95	0.0072	6.347	1.938	1.951
1.00	0.0069	6.391	1.895	1.904
1.10	0.0062	6.468	1.817	1.813
1.20	0.0057	6.567	1.718	1.726
1.30	0.0053	6.642	1.644	1.644

V [mL]	$[T]_0$ [M]	δ_S (H_c)	$\Delta\delta_{obs}$	$\Delta\delta_{calc}$
0.60	0.0114	7.440	1.679	1.687
0.65	0.0106	7.449	1.670	1.653
0.70	0.0098	7.492	1.627	1.620
0.75	0.0091	7.532	1.587	1.586
0.80	0.0086	7.569	1.550	1.551
0.85	0.0081	7.605	1.514	1.516
0.90	0.0076	7.650	1.469	1.482
0.95	0.0072	7.700	1.420	1.448
1.00	0.0069	7.712	1.407	1.414
1.10	0.0062	7.768	1.351	1.347
1.20	0.0057	7.825	1.294	1.284
1.30	0.0053	7.875	1.245	1.223



K_a = 710 ± 71

$\Delta\delta_{max}$ (H_a) = 1.59

$\Delta\delta_{max}$ (H_b) = 2.75

$\Delta\delta_{max}$ (H_c) = 2.04

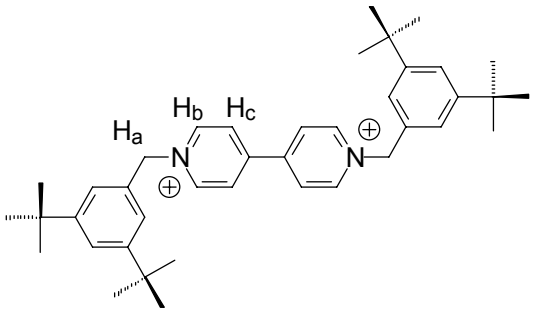
$\Delta\delta_{max}$ (H_d) = 0.48

$\Delta\delta_{max}$ (H_e) = - 0.13

60@8b (500 MHz, $CDCl_3$, 25 ˚C): δ_C [ppm] = 1.63 (s, 18H, tbutyl-Gruppe), 2.5 (m, 8H, **8b**: Brücken), 4.13 (s, 4H, **8b**: 5-H), 4.14 (s, 4H, **8b**: 3-H), 5.54 (t, 2H, H_b), 5.92 (dd, 4H, **8b**: 1-H), 6.57 (dd, 4H, **8b**: 2-H), 6.73 (s, 4H, **8b**: 6-H), 6.84 (t, 1H, H_a), 6.91 (s, 2H, H_d), 7.07 (d, 2H, H_c), 7.44 (s, 4H, **8b**: 4-H).

5.4.2 Verdünnungstitrationen

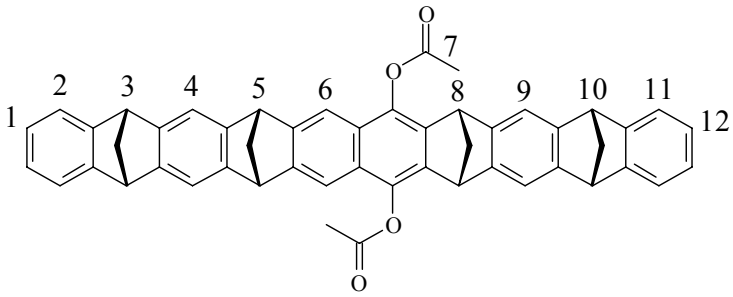
Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	CD_2Cl_2	M_S [g · mol^{-1}]	852.18	$[S]_0$ [10^{-3} M]	1.893
T [°C]	25	m_R [mg]	4.00	$[R]_0$ [10^{-3} M]	1.742
Substrat	**(D0)$_2$B^{2+}**	m_S [mg]	4.84		



δ_0 (H_a) [ppm] = 5.775

δ_0 (H_b) [ppm] = 8.882

δ_0 (H_c) [ppm] = 8.435



δ_0 (H_1) [ppm] = 6.749

δ_0 (H_2) [ppm] = 7.043

δ_0 (H_3) [ppm] = 4.073

δ_0 (H_4) [ppm] = 7.118

δ_0 (H_5) [ppm] = 4.194

δ_0 (H_6) [ppm] = 7.331

δ_0 (H_7) [ppm] = 2.449

δ_0 (H_8) [ppm] = 4.166

δ_0 (H_9) [ppm] = 7.138

δ_0 (H_{10}) [ppm] = 4.092

δ_0 (H_{11}) [ppm] = 7.078

δ_0 (H_{12}) [ppm] = 6.780

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_5) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_5) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_5) [ppm]
1.742	1.893	4.402	-0.208	-0.207
0.871	0.947	4.380	-0.186	-0.188
0.436	0.473	4.360	-0.165	-0.165
0.218	0.237	4.332	-0.138	-0.137
0.109	0.118	4.302	-0.108	-0.106
0.054	0.059	4.267	-0.074	-0.076

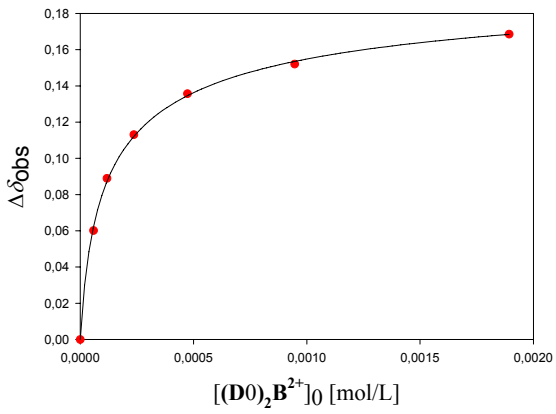
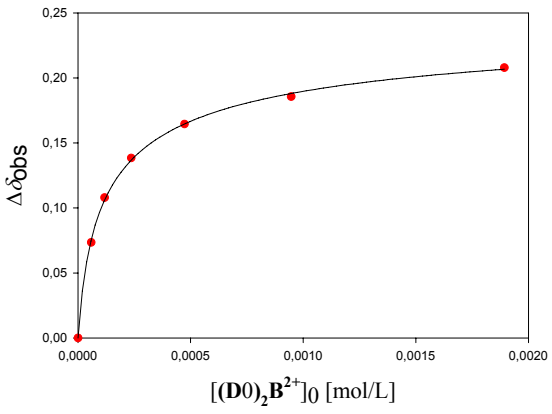
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_6) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_6) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_6) [ppm]
1.742	1.893	7.142	0.190	0.189
0.871	0.947	7.161	0.170	0.171
0.436	0.473	7.182	0.149	0.148
0.218	0.237	7.211	0.121	0.122
0.109	0.118	7.238	0.093	0.093
0.054	0.059	7.264	0.068	0.066

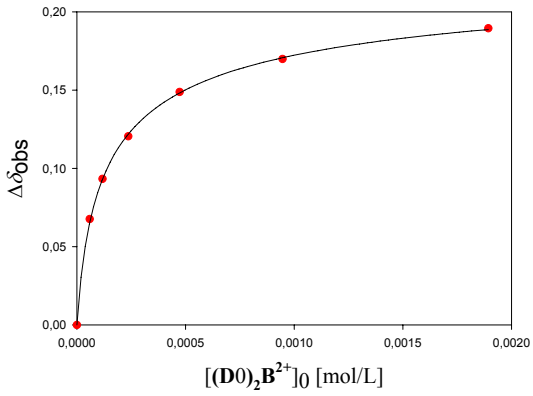
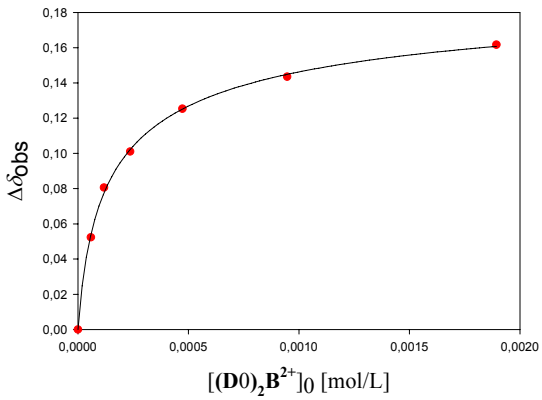
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_7) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_7) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_7) [ppm]
1.742	1.893	2.287	0.162	0.161
0.871	0.947	2.306	0.144	0.145
0.436	0.473	2.324	0.125	0.125
0.218	0.237	2.348	0.101	0.102
0.109	0.118	2.369	0.081	0.078
0.054	0.059	2.397	0.052	0.054

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{10}) [ppm]
1.742	1.893	4.260	-0.169	-0.169
0.871	0.947	4.244	-0.152	-0.154
0.436	0.473	4.227	-0.136	-0.135
0.218	0.237	4.205	-0.113	-0.112
0.109	0.118	4.181	-0.089	-0.087
0.054	0.059	4.152	-0.060	-0.063

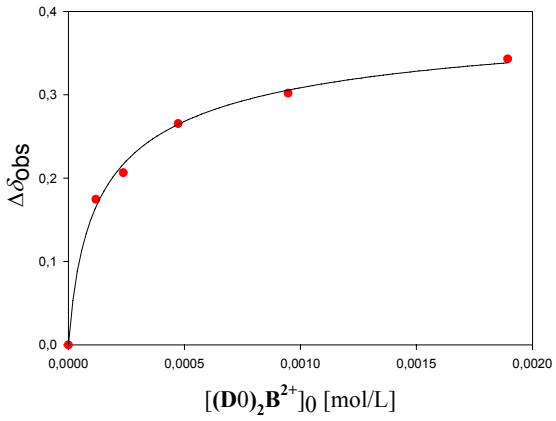
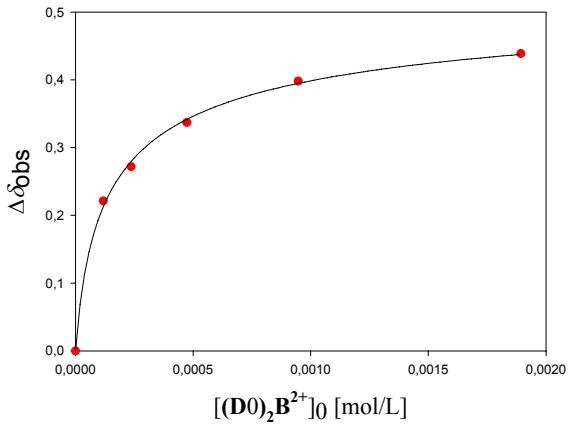
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{11}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{11}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{11}) [ppm]
1.742	1.893	6.735	0.343	0.339
0.871	0.947	6.776	0.302	0.306
0.436	0.473	6.813	0.265	0.265
0.218	0.237	6.872	0.206	0.217
0.109	0.118	6.904	0.175	0.165
0.054	0.059	/	/	/

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{12}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{12}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{12}) [ppm]
1.742	1.893	6.341	0.439	0.438
0.871	0.947	6.381	0.398	0.395
0.436	0.473	6.442	0.337	0.342
0.218	0.237	6.508	0.272	0.280
0.109	0.118	6.558	0.221	0.213
0.054	0.059	/	/	/

H^{10}	H^{5}
	
K_a = 9520 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.22	K_a = 9250 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.27

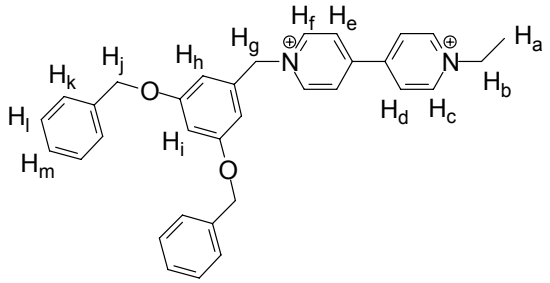
H^{6}	H^{7}
	
K_a = 8200 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.25	K_a = 7620 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.22

H^{11}	H^{12}

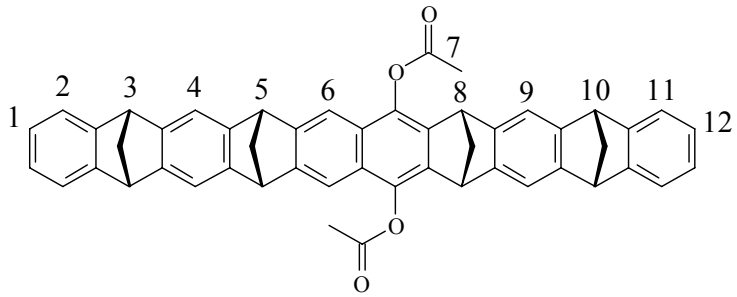
	
K_a = 7890 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.46	K_a = 7810 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.59

Mittelwert: K_a = 8400 ± 1100 M^{-1}

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	CD_2Cl_2	M_S [g · mol^{-1}]	778.55	$[S]_0$ [10^{-3} M]	1.87
T [°C]	25	m_R [mg]	3.91	$[R]_0$ [10^{-3} M]	1.86
Substrat	**D1B^{2+}**	m_S [mg]	4.36		



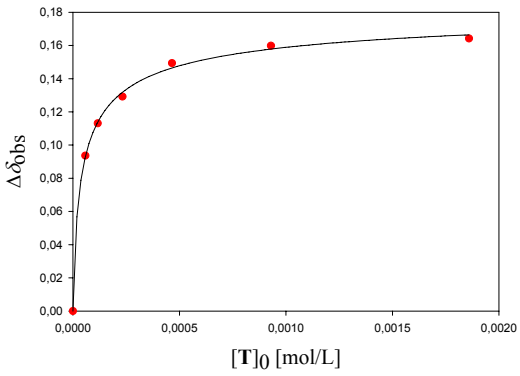
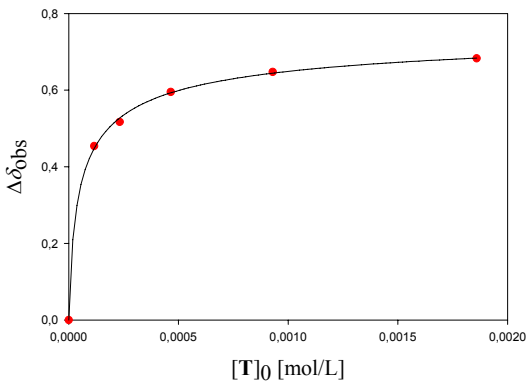
δ_0 (H_b) [ppm] = 4.74
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.83
δ_0 (H_d) [ppm] = 8.43
δ_0 (H_e) [ppm] = 8.48
δ_0 (H_f) [ppm] = 8.87
δ_0 (H_g) [ppm] = 5.70



δ_0 (H_1) [ppm] = 6.749
δ_0 (H_2) [ppm] = 7.043
δ_0 (H_3) [ppm] = 4.073
δ_0 (H_4) [ppm] = 7.118
δ_0 (H_5) [ppm] = 4.194
δ_0 (H_6) [ppm] = 7.331
δ_0 (H_7) [ppm] = 2.449
δ_0 (H_8) [ppm] = 4.166
δ_0 (H_9) [ppm] = 7.138
δ_0 (H_{10}) [ppm] = 4.092
δ_0 (H_{11}) [ppm] = 7.078
δ_0 (H_{12}) [ppm] = 6.780

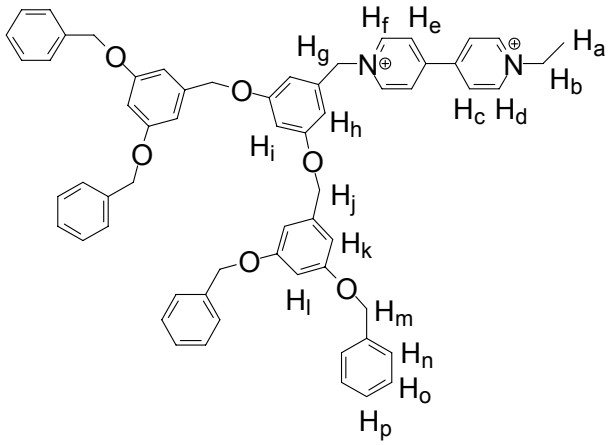
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_f) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_f) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_f) [ppm]
1.859	1.867	8.169	0.683	0.684
0.930	0.933	8.204	0.647	0.644
0.465	0.467	8.257	0.595	0.593
0.232	0.233	8.335	0.517	0.527
0.116	0.117	8.398	0.454	0.448
0.058	0.058	/	/	/

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_g) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_g) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_g) [ppm]
1.859	1.867	5.533	0.164	0.167
0.930	0.933	5.538	0.160	0.158
0.465	0.467	5.548	0.149	0.147
0.232	0.233	5.568	0.129	0.132
0.116	0.117	5.584	0.113	0.114
0.058	0.058	5.604	0.094	0.093

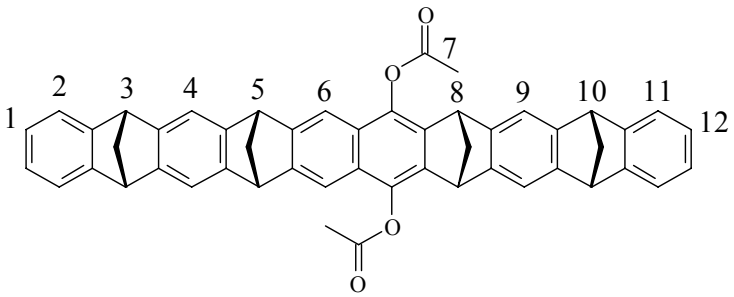
H_g	H_f
	
K_a (M^{-1}) = 32500 $\Delta\delta_{max}$= 0.19	K_a (M^{-1}) = 26000 $\Delta\delta_{max}$= 0.79
Ø K_a = 29250 ±3250 M^{-1}	$\Delta\delta_{max}$ (H_b) [ppm] = 1.23 $\Delta\delta_{max}$ (H_c) [ppm] = 2.93 $\Delta\delta_{max}$ (H_d) [ppm] = 3.19 $\Delta\delta_{max}$ (H_e) [ppm] = 2.41

D1B^{2+}**@8b**: ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25 °C): δ_C [ppm] = 1.32 (t, 3H, N^+CH_2-C$\underline{H}_3$), 2.23 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.4-2.6 (m, 8H, **8b**: bridges), 3.66 (q, 2H, $N^+C\underline{H}_2$-CH_3), 4.17 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.30 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.368 (s, 2H, **8b**: 5-H), 4.370 (s, 2H, **8b**: 3-H), 5.22 (s, 4H, O-CH_2), 5.51 (s, 2H, $N^+C\underline{H}_2$), 5.65 (d, 2H, $H^{m'}$), 6.14 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.23 (dd, 2H, **8b**: 12-H), 6.27 (d, 2H, $H^{o'}$), 6.32 (d, 2H, H^m), 6.81 (dd, 11H, **8b**: 2-H), 6.82 (d, 2H, H_{ar}) 6.86 (t,1H, H_{ar}), 6.89 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 7.00 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.54 (s, 2H, **8b**: 4-H), 7.40 (t, 2H, H_{ar}),7.43(t, 4H, H_{ar}), 7.53(d, 4H, H_{ar}), 7.55 (d, 2H, **8b**: 9-H), 8.08 (d, 2H, H^o).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	CD_2Cl_2	M_S [g · mol^{-1}]	1203.04	$[S]_0$ [10^{-3} M]	1.92
T [°C]	25	m_R [mg]	4.05	$[R]_0$ [10^{-3} M]	1.93
Substrat	**D2B^{2+}**	m_S [mg]	6.94		



δ_0 (H_b) [ppm] = 4.60
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.66
δ_0 (H_d) [ppm] = 8.26
δ_0 (H_e) [ppm] = 8.30
δ_0 (H_f) [ppm] = 8.66
δ_0 (H_g) [ppm] = 5.61

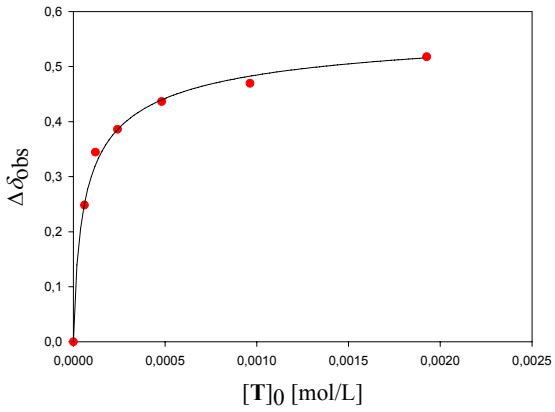
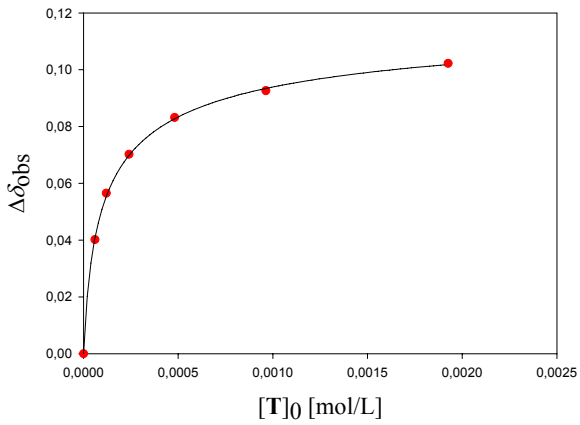


δ_0 (H_1) [ppm] = 6.749
δ_0 (H_2) [ppm] = 7.043
δ_0 (H_3) [ppm] = 4.073
δ_0 (H_4) [ppm] = 7.118
δ_0 (H_5) [ppm] = 4.194
δ_0 (H_6) [ppm] = 7.331
δ_0 (H_7) [ppm] = 2.449
δ_0 (H_8) [ppm] = 4.166
δ_0 (H_9) [ppm] = 7.138
δ_0 (H_{10}) [ppm] = 4.092
δ_0 (H_{11}) [ppm] = 7.078
δ_0 (H_{12}) [ppm] = 6.780

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_f) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_f) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_f) [ppm]
1.926	1.923	8.146	0.518	0.516
0.963	0.961	8.194	0.470	0.483
0.482	0.481	8.227	0.436	0.440
0.241	0.240	8.278	0.386	0.386
0.120	0.120	8.319	0.344	0.321
0.060	0.060	8.415	0.248	0.251

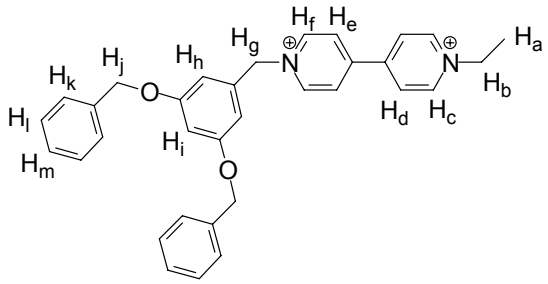
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_g) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_g) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_g) [ppm]
1.926	1.923	5.509	0.102	0.102
0.963	0.961	5.519	0.093	0.093
0.482	0.481	5.528	0.083	0.083
0.241	0.240	5.541	0.070	0.070
0.120	0.120	5.555	0.057	0.055
0.060	0.060	5.571	0.040	0.041

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_b) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_b) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_b) [ppm]
1.926	1.923	5.533	3.917	0.685
0.963	0.961	5.538	3.926	0.675
0.482	0.481	5.548	3.947	0.655
0.241	0.240	5.568	3.999	0.603
0.120	0.120	5.584	/	/
0.060	0.060	5.604	/	/

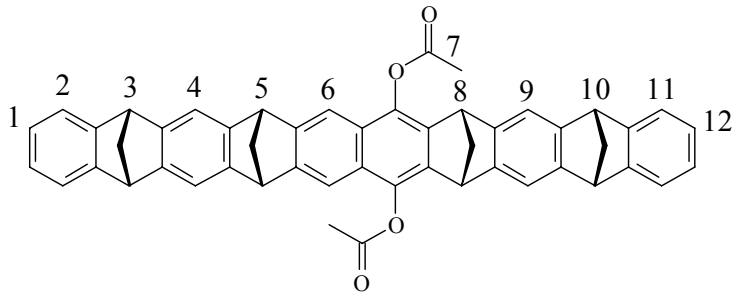
H^o	N^+-$C\underline{H}_2$
	
K_a (M^{-1}) = 20000 $\Delta\delta_{max}$= 0.61	K_a (M^{-1}) = 12000 $\Delta\delta_{max}$= 0.13
Ø K_a = 16000 ±4000 M^{-1}	

D2B^{2+}@8b: ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2, 25 ˚C): δ_C = 1.37 (t, 3H, N^+CH_2-$C\underline{H}_3$), 2.25 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.4-2.6 (m, 8H, **8b**: Brücken), 3.79 (q, 2H, $N^+C\underline{H}_2$-CH_3), 4.16 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.26 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.33 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.34 (s, 2H, **8b**: 5-H), 5.16 (s, 4H, O-CH_2), 5.03 (s, 8H, O-CH_2), 5.49 (s, 2H, $N^+C\underline{H}_2$), 6.20 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.26 (dd, 2H, **8b**: 12-H), 6.56 (d, 4H, H_{ar}) 6.76 (t,2H, H_{ar}), 6.79 (t,2H, H_{ar}), 6.80 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 6.83 (t,1H, H_{ar}), 6.90 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 7.03 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.39 (m, 4H, **8b**: 4-H), 7.39 (m, 4H, **8b**: 9-H), 7.41 (t, 4H, H_{ar}),7.41 (t, 8H, H_{ar}), 7.41 (d, 8H, H_{ar}), 8.05 (d, 2H, H^o).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	Aceton-d_6/ CD_2Cl_2 (2:1)	M_S [g · mol^{-1}]	778.55	$[S]_0$ [10^{-3} M]	0.89
T [°C]	25	m_R [mg]	1.88	$[R]_0$ [10^{-3} M]	0.89
Substrat	**D1B^{2+}**	m_S [mg]	2.09		



δ_0 (H_b) [ppm] = 4.99
δ_0 (H_c) [ppm] = 8.42
δ_0 (H_d) [ppm] = 8.78
δ_0 (H_e) [ppm] = 8.78
δ_0 (H_f) [ppm] = 9.46
δ_0 (H_g) [ppm] = 6.04



δ_0 (H_1) [ppm] = 6.669
δ_0 (H_2) [ppm] = 6.994
δ_0 (H_3) [ppm] = 4.075
δ_0 (H_4) [ppm] = 7.124
δ_0 (H_5) [ppm] = 4.195
δ_0 (H_6) [ppm] = 7.332
δ_0 (H_7) [ppm] = 2.431
δ_0 (H_8) [ppm] = 4.202
δ_0 (H_9) [ppm] = 7.140
δ_0 (H_{10}) [ppm] = 4.094
δ_0 (H_{11}) [ppm] = 7.041
δ_0 (H_{12}) [ppm] = 6.701

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_1) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_1) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
0.894	0.895	6.365	0.304	0.302
0.447	0.447	6.448	0.221	0.223
0.224	0.224	6.516	0.153	0.150
0.112	0.112	6.584	0.085	0.092
0.056	0.056	6.619	0.050	0.053
0.028	0.028	6.638	0.031	0.028

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_2) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_2) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_2) [ppm]
0.894	0.895	6.779	0.215	0.215
0.447	0.447	6.835	0.159	0.158
0.224	0.224	6.888	0.106	0.106
0.112	0.112	6.930	0.064	0.065
0.056	0.056	6.958	0.036	0.037
0.028	0.028	6.973	0.021	0.020

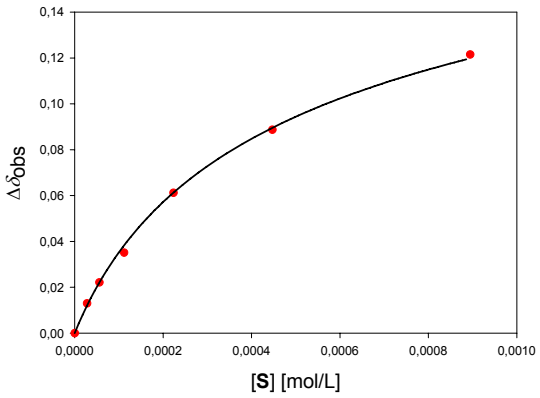
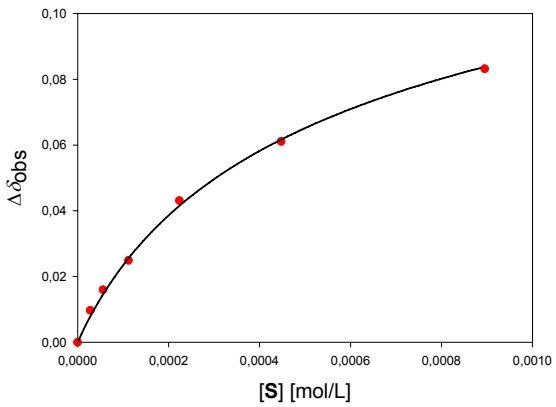
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_3) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_3) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_3) [ppm]
0.894	0.895	4.142	-0.067	-0.067
0.447	0.447	4.124	-0.049	-0.049
0.224	0.224	4.109	-0.034	-0.033
0.112	0.112	4.093	-0.018	-0.020
0.056	0.056	4.086	-0.011	-0.011
0.028	0.028	4.082	-0.007	-0.006

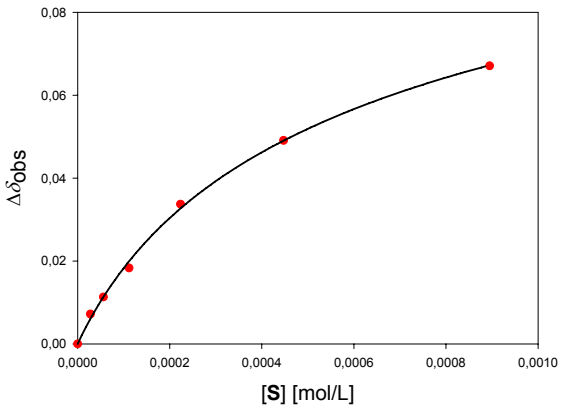
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_5) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_5) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_5) [ppm]
0.894	0.895	4.278	-0.083	-0.084
0.447	0.447	4.256	-0.061	-0.062
0.224	0.224	4.238	-0.043	-0.042
0.112	0.112	4.220	-0.025	-0.026
0.056	0.056	4.208	-0.016	-0.015
0.028	0.028	4.204	-0.010	-0.008

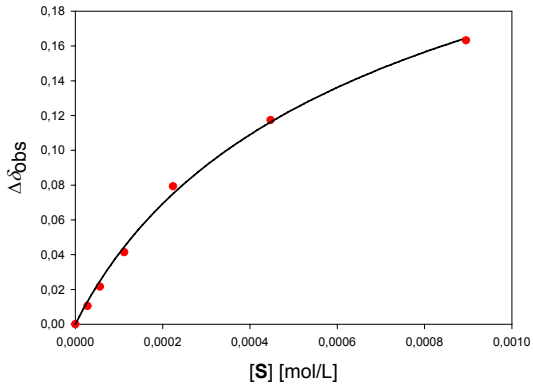
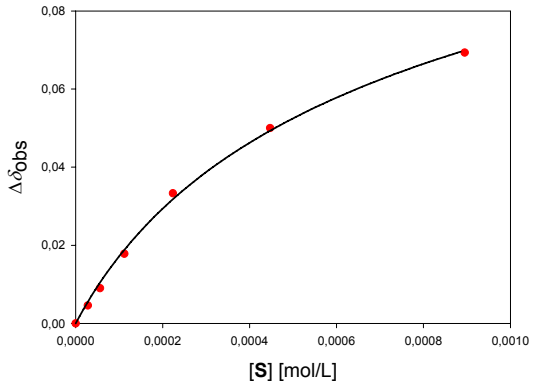
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_7) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_7) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_7) [ppm]
0.894	0.895	2.362	0.069	0.070
0.447	0.447	2.381	0.050	0.049
0.224	0.224	2.398	0.033	0.032
0.112	0.112	2.413	0.018	0.019
0.056	0.056	2.422	0.009	0.010
0.028	0.028	2.426	0.005	0.006

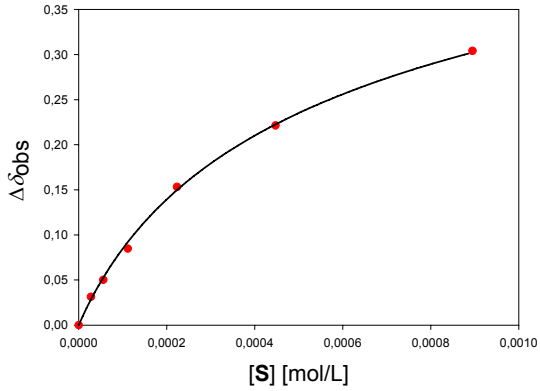
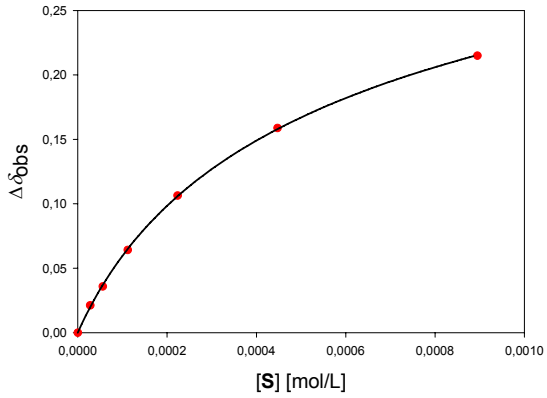
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{10}) [ppm]
0.894	0.895	4.216	-0.122	-0.120
0.447	0.447	4.184	-0.089	-0.090
0.224	0.224	4.156	-0.061	-0.061
0.112	0.112	4.130	-0.035	-0.038
0.056	0.056	4.117	-0.022	-0.022
0.028	0.028	4.108	-0.013	-0.012

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{12}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{12}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{12}) [ppm]
0.894	0.895	6.538	0.163	0.165
0.447	0.447	6.584	0.117	0.116
0.224	0.224	6.622	0.079	0.075
0.112	0.112	6.660	0.041	0.044
0.056	0.056	6.680	0.022	0.025
0.028	0.028	6.691	0.011	0.013

Proton 10	Proton 5
	
K_a = 1860 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.26	K_a = 1630 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.19

Proton 3

K_a = 1520 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.15

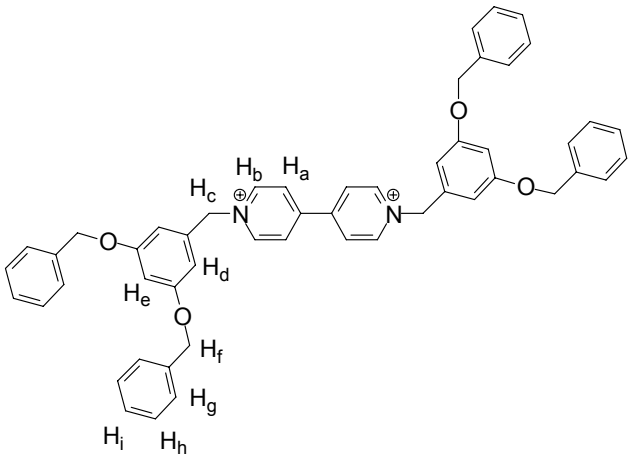
Proton 12	Proton 7
	
K_a = 1180 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.42	K_a = 1180 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.18

Proton 1	Proton 2
	
K_a = 1640M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.68	K_a = 1590 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.49

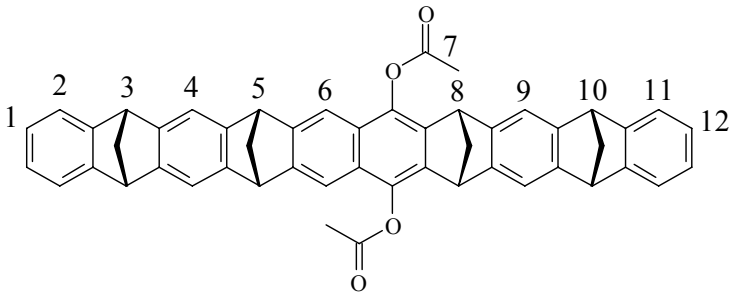
Ø K_a = 1510 ± 250 M^{-1}

D1B^{2+}**@8b**: ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2/Aceton-d_6 (1:2), 25 ˚C): δ_C [ppm] = 1.62 (t, 3H, N^+CH_2-C$\underline{H}_3$), 2.28 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.4-2.6 (m, 8H, **8b**: Brücken), 3.98 ?(d, 2H, $H^{m'}$), 4.22 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.23 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.37 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.38 (s, 2H, **8b**: 5-H), 4.48 (q, 2H, $N^+C\underline{H}_2$-CH_3), 4.99 ? (d, 2H, H^m), 5.29 (s, 4H, O-CH_2), 5.75 (s, 2H, $N^+C\underline{H}_2$), 5.99 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.34 (dd, 2H, **8b:** 12-H), 6.51 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 6.82 (d, 2H, H_{ar}) 7.02 (t,1H, H_{ar}), 7.08 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 7.22 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.34 (t, 2H, H_{ar}), 7.40(t, 4H, H_{ar}), 7.53(d, 4H, H_{ar}), 7.68 (d, 2H, **8b**: 9-H), 7.82 (d, 2H, $H^{o'}$), 7.88 (s, 2H, **8b**: 4-H), 7.99 (d, 2H, H^o).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	Aceton-d_6/ CD_2Cl_2 (2:1)	M_S [g · mol^{-1}]	1052.86	$[S]_0$ [10^{-3} M]	0.65
T [°C]	25	m_R [mg]	1.49	$[R]_0$ [10^{-3} M]	0.71
Substrat	**(D1)$_2$B^{2+}**	m_S [mg]	2.05		



δ_0 (H$_a$) [ppm] = 8.734
δ_0 (H$_b$) [ppm] = 9.423
δ_0 (H$_c$) [ppm] = 6.016
δ_0 (H$_d$) [ppm] = 6.857
δ_0 (H$_e$) [ppm] = 6.769
δ_0 (H$_f$) [ppm] = 5.088
δ_0 (H$_g$) [ppm] = 7.403
δ_0 (H$_h$) [ppm] = 7.357
δ_0 (H$_i$) [ppm] = 7.314



δ_0 (H$_1$) [ppm] = 6.669
δ_0 (H$_2$) [ppm] = 6.994
δ_0 (H$_3$) [ppm] = 4.075
δ_0 (H$_4$) [ppm] = 7.124
δ_0 (H$_5$) [ppm] = 4.195
δ_0 (H$_6$) [ppm] = 7.332
δ_0 (H$_7$) [ppm] = 2.431
δ_0 (H$_8$) [ppm] = 4.202
δ_0 (H$_9$) [ppm] = 7.140
δ_0 (H$_{10}$) [ppm] = 4.094
δ_0 (H$_{11}$) [ppm] = 7.041
δ_0 (H$_{12}$) [ppm] = 6.701

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_1) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_1) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
0.709	0.649	6.343	0.326	0.332
0.354	0.325	6.429	0.240	0.231
0.177	0.162	6.514	0.155	0.146
0.089	0.081	6.592	0.077	0.086
0.044	0.041	6.637	0.032	0.047
0.022	0.020	6.654	0.015	0.025

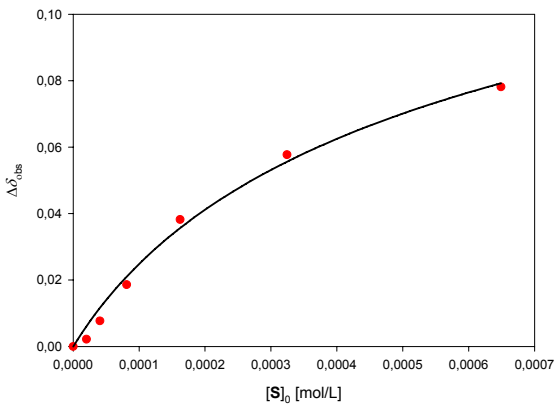
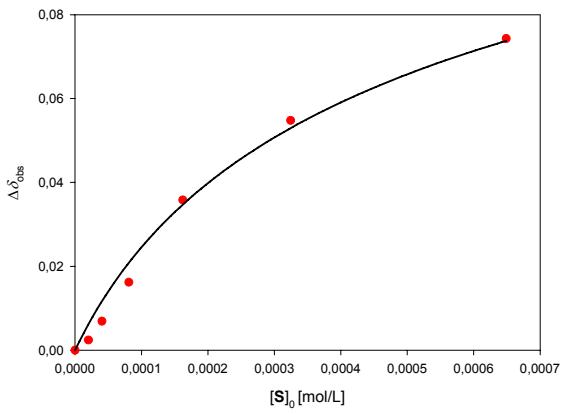
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_2) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_2) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_2) [ppm]
0.709	0.649	6.691	0.304	0.306
0.354	0.325	6.778	0.216	0.214
0.177	0.162	6.840	0.154	0.136
0.089	0.081	6.930	0.064	0.080
0.044	0.041	6.968	0.026	0.044
0.022	0.020	6.986	0.008	0.023

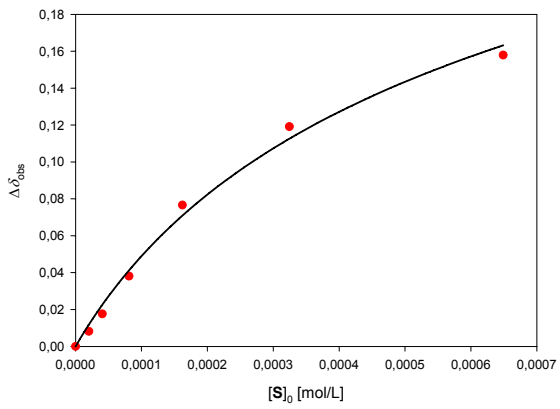
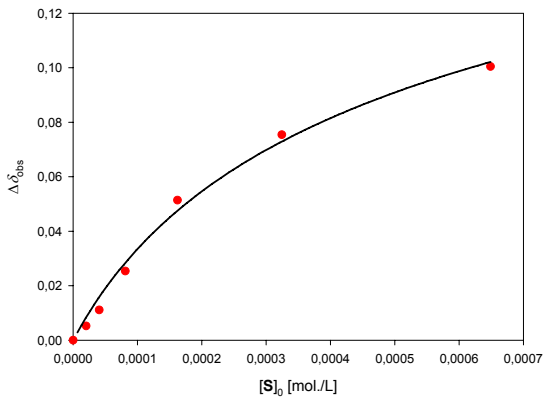
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_5) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_5) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_5) [ppm]
0.709	0.649	4.269	-0.074	-0.074
0.354	0.325	4.250	-0.055	-0.053
0.177	0.162	4.231	-0.036	-0.035
0.089	0.081	4.211	-0.016	-0.021
0.044	0.041	4.202	-0.007	-0.012
0.022	0.020	4.197	-0.002	-0.006

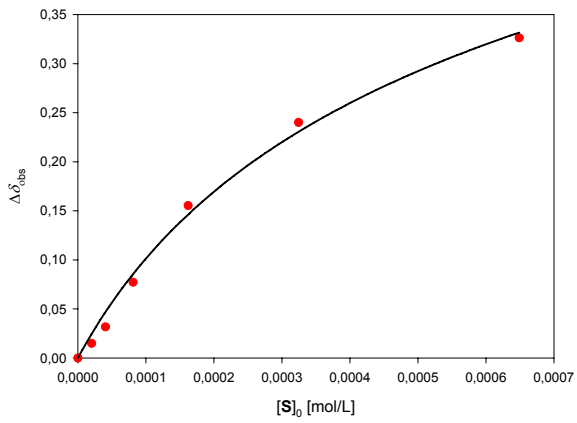
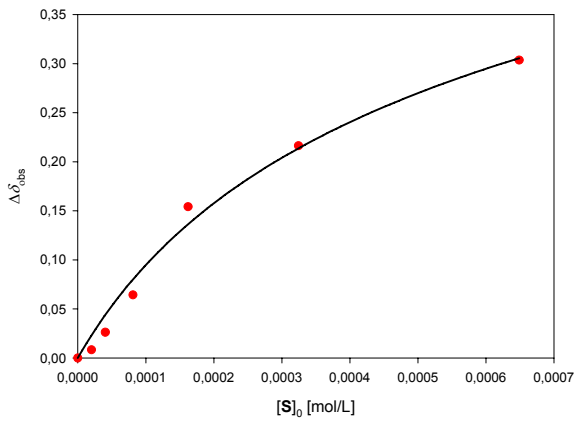
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_7) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_7) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_7) [ppm]
0.709	0.649	2.331	0.100	0.102
0.354	0.325	2.356	0.075	0.073
0.177	0.162	2.380	0.051	0.048
0.089	0.081	2.406	0.025	0.028
0.044	0.041	2.420	0.011	0.016
0.022	0.020	2.426	0.005	0.008

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{10}) [ppm]
0.709	0.649	4.173	-0.078	-0.079
0.354	0.325	4.153	-0.058	-0.056
0.177	0.162	4.133	-0.038	-0.036
0.089	0.081	4.114	-0.019	-0.021
0.044	0.041	4.103	-0.008	-0.012
0.022	0.020	4.097	-0.002	-0.006

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{12}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{12}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_{12}) [ppm]
0.709	0.649	6.544	0.158	0.163
0.354	0.325	6.582	0.119	0.113
0.177	0.162	6.625	0.077	0.071
0.089	0.081	6.663	0.038	0.041
0.044	0.041	6.684	0.018	0.023
0.022	0.020	6.693	0.008	0.012

Proton 10:	Proton 5:
	
K_a = 1610 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.20	K_a = 1920 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = - 0.17

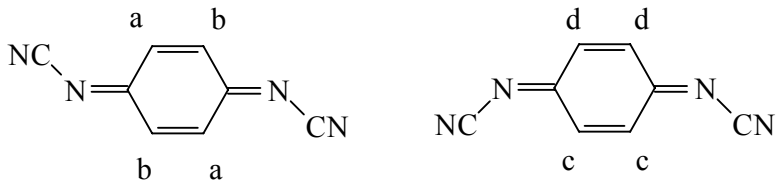
Proton 12:	Proton 7:
	
K_a = 1415 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.43	K_a = 1840 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.24

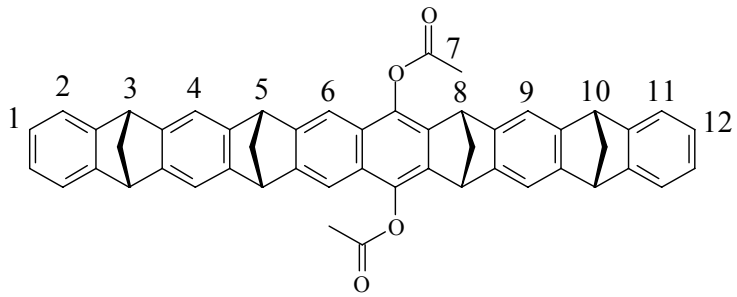
Proton 1:	Proton 2:
	
K_a = 1500 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.86	K_a = 1570 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.78

Ø K_a = 1640 ± 200 M^{-1}

(D1)$_2$B^{2+}@8b: ^{1}H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2/Aceton-d_6 (1:2), 25 °C): δ_C [ppm] = 2.17 (s, 6H, **8b**: OAc), 2.3-2.6 (m, 8H, **8b**: bridges), 4.12 (s, 2H, **8b**: 3-H), 4.21 (s, 2H, **8b**: 8-H), 4.30 (s, 2H, **8b**: 10-H), 4.39 (s, 2H, **8b**: 5-H), n.d. (d, 4H, H^m), 5.28 (s, 4H, O-CH_2), 5.74 (s, 4H, $N^+C\underline{H}_2$), 5.81 (dd, 2H, **8b**: 1-H), 6.22 (dd, 2H, **8b**: 2-H), 6.29 (dd, 2H, **8b:** 12-H), 6.82 (d, 2H, H_{ar}) 7.01 (t,1H, H_{ar}), 7.94 (dd, 2H, **8b**: 11-H), 7.28 (s, 2H, **8b**: 6-H), 7.33 (t, 4H, H_{ar}), 7.40 (t, 8H, H_{ar}), 7.52 (d, 8H, H_{ar}), 7.74 (d, 2H, **8b**: 9-H), 7.97 (s, 2H, **8b**: 4-H), 8.07 (d, 2H, H^o).

Rezeptor	**8b**	M_R [g · mol^{-1}]	700.92	V_0 [mL]	3
Lösungsmittel	$CDCl_3$	M_S [g · mol^{-1}]	156.00	$[S]_0$ [10^{-3} M]	3.3
T [°C]	25	m_R [mg]	7.00	$[R]_0$ [10^{-3} M]	3.3
Substrat	**53**	m_S [mg]	1.56		





δ_0 (H_a) [ppm] = 7.22
δ_0 (H_b) [ppm] = 7.51
δ_0 (H_c) [ppm] = 7.29
δ_0 (H_d) [ppm] = 7.43
δ_0 (H_1) [ppm] = 6.756
δ_0 (H_2) [ppm] = 7.027
δ_0 (H_3) [ppm] = 4.048
δ_0 (H_4) [ppm] = 7.069
δ_0 (H_5) [ppm] = 4.138
δ_0 (H_6) [ppm] = 7.310
δ_0 (H_7) [ppm] = 2.442
δ_0 (H_8) [ppm] = 4.156
δ_0 (H_9) [ppm] = 7.105
δ_0 (H_{10}) [ppm] = 4.068
δ_0 (H_{11}) [ppm] = 7.058
δ_0 (H_{12}) [ppm] = 6.756

$[R]_0$ [mM]	**$[S]_0$ [mM]**	**δ_{obs} (H_{12}) [ppm]**	**$\Delta\delta_{obs}$ (H_{12}) [ppm]**	**$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]**
3.329	3.333	6.575	0.181	0.184
1.664	1.667	6.588	0.168	0.168
0.832	0.833	6.601	0.155	0.148
0.416	0.417	6.633	0.123	0.124
0.208	0.208	6.662	0.094	0.097
0.104	0.104	6.685	0.071	0.070

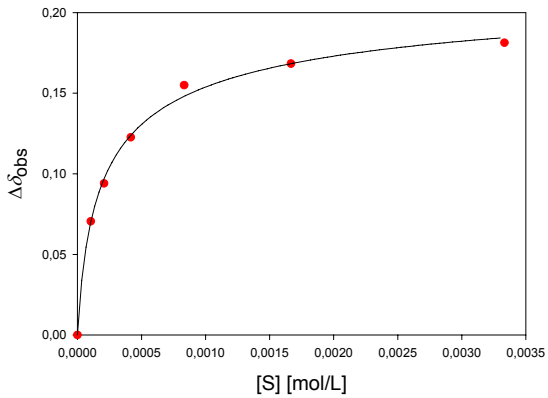
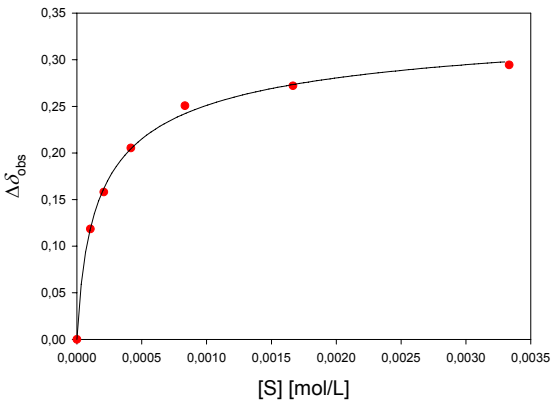
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_1) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_1) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
3.329	3.333	6.461	0.294	0.298
1.664	1.667	6.484	0.272	0.273
0.832	0.833	6.505	0.251	0.242
0.416	0.417	6.551	0.205	0.205
0.208	0.208	6.598	0.158	0.162
0.104	0.104	6.637	0.119	0.119

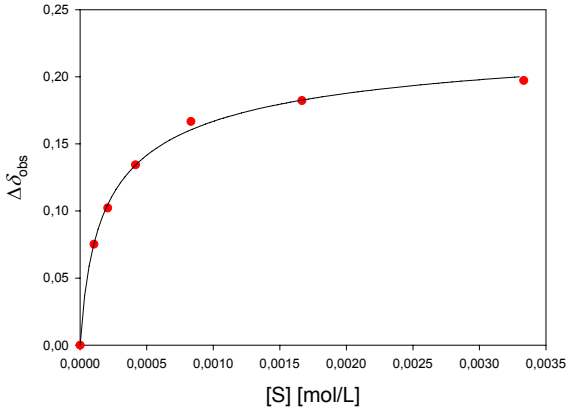
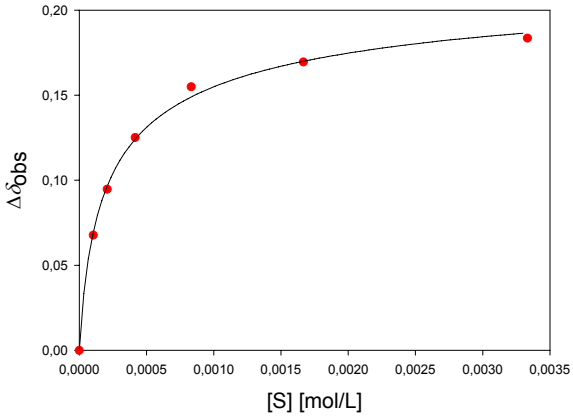
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_9) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_9) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
3.329	3.333	7.302	0.197	0.200
1.664	1.667	7.287	0.182	0.183
0.832	0.833	7.271	0.167	0.161
0.416	0.417	7.239	0.134	0.134
0.208	0.208	7.207	0.102	0.105
0.104	0.104	7.180	0.075	0.076

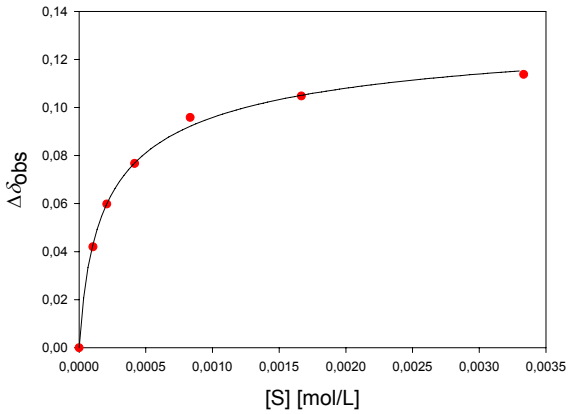
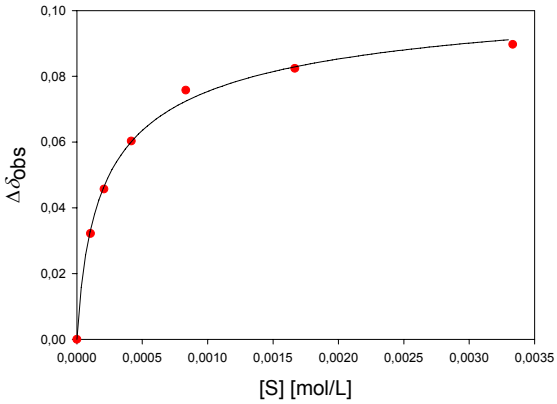
$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_4) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_4)[ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
3.329	3.333	7.253	0.184	0.187
1.664	1.667	7.239	0.170	0.170
0.832	0.833	7.224	0.155	0.149
0.416	0.417	7.195	0.125	0.124
0.208	0.208	7.164	0.095	0.097
0.104	0.104	7.137	0.068	0.070

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_{10}) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
3.329	3.333	4.182	0.114	0.115
1.664	1.667	4.173	0.105	0.105
0.832	0.833	4.164	0.096	0.092
0.416	0.417	4.145	0.077	0.077
0.208	0.208	4.128	0.060	0.060
0.104	0.104	4.110	0.042	0.043

$[R]_0$ [mM]	$[S]_0$ [mM]	δ_{obs} (H_3) [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ (H_3) [ppm]	$\Delta\delta_{calc}$ (H_1) [ppm]
3.329	3.333	4.138	0.090	0.091
1.664	1.667	4.131	0.082	0.083
0.832	0.833	4.124	0.076	0.072
0.416	0.417	4.109	0.060	0.060
0.208	0.208	4.094	0.046	0.047
0.104	0.104	4.081	0.032	0.033

Proton 12:	Proton 1:
	
K_a = 6041 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.23	K_a = 6788 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.37

Proton 9:	Proton 4:
	
K_a = 5974 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.25	K_a = 5748 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.23

Proton 10:	Proton 3:
	
K_a = 5796 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.14	K_a = 5465 M^{-1} $\Delta\delta_{max}$ = 0.12

Ø K_a = 5970 ± 500 M^{-1}

5.5 Job-Plot-Analyse des Komplexes $(D0)_2B^{2+}$ @8b

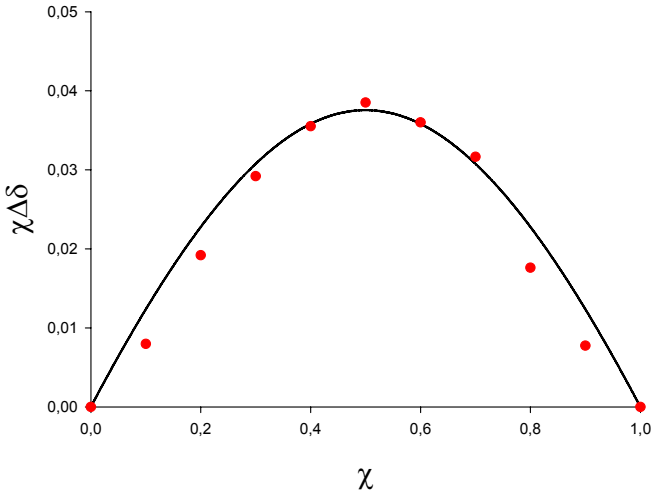
Abhängigkeit der ^{1}H-NMR-Verschiebungen der Gast-Protonenshifts δ N^+-C$\underline{H}_2$ und δH^o vom Verhältnis zwischen 8b und $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ in Aceton-d_6 /$CDCl_3$ (2/1).

Einwaage: Wirt-Lösung: Wirt 8b: 7.01 mg (0.01mmol) in 6 mL Aceton-d_6 /$CDCl_3$ (2/1).

Gast-Lösung: Gast $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$: 8.50 mg (0.01 mmol) in 6 mL Aceton-d_6 /$CDCl_3$ (2/1).

Probe	$V_{\text{Wirt Lsg.}}$ [µL]	$V_{\text{Gast Lsg.}}$ [µL]	δH^o [ppm]*	δN^+-C$\underline{H}_2$ [ppm]*
0		Reiner Gast	9.454	6.070
1	900	100	8.878	5.990
2	800	200	8.867	5.974
3	700	300	8.919	5.973
4	600	400	8.975	5.981
5	500	500	9.053	5.993
6	400	600	9.142	6.010
7	300	700	9.246	6.025
8	200	800	9.387	6.048
9	100	900	9.435	6.061

* Gast Protonen



Job Plot, der die Abhängigkeit von $\chi \cdot \Delta\delta$ von χ , dem Molenbruch (χ = [**8b**]/([**8b**] + [**(D0)$_2$B^{2+}**]), $\Delta\delta$ (N^+-C$\underline{H}_2$) = δ_0-δ_{obs}), darstellt. Das Maximum bei χ = 0.5 spricht für eine (1:1) Komplexstöchiometrie.

5.6 Kinetische Analyse der Komplexdissoziation und des „Shuttle"-Prozesses innerhalb der Rezeptorkavität mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen

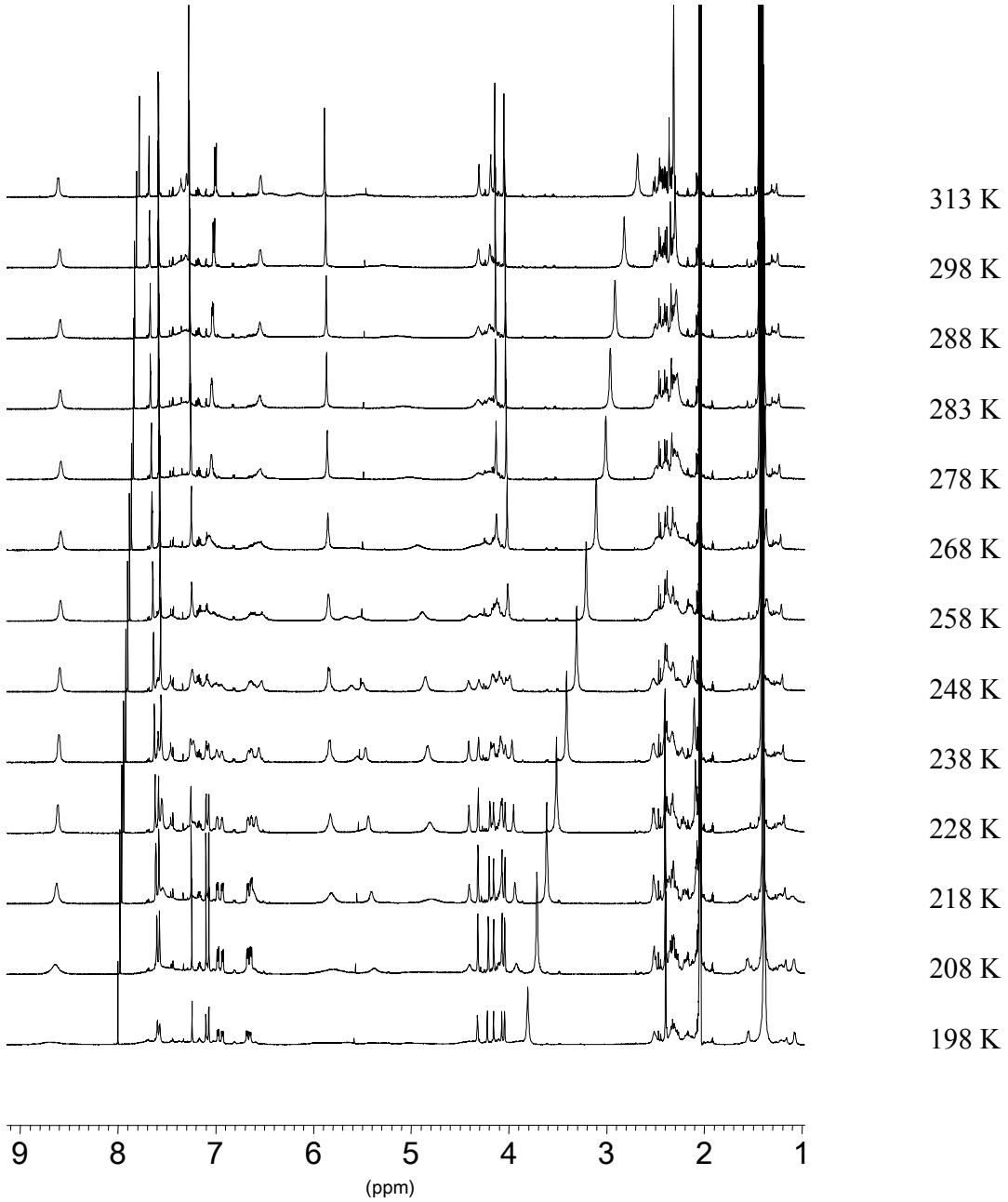


Abb. 5.6.1: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 11.3 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$] = 5.2 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 313 K, 298 K, 288 K, 283 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K und 198 K.

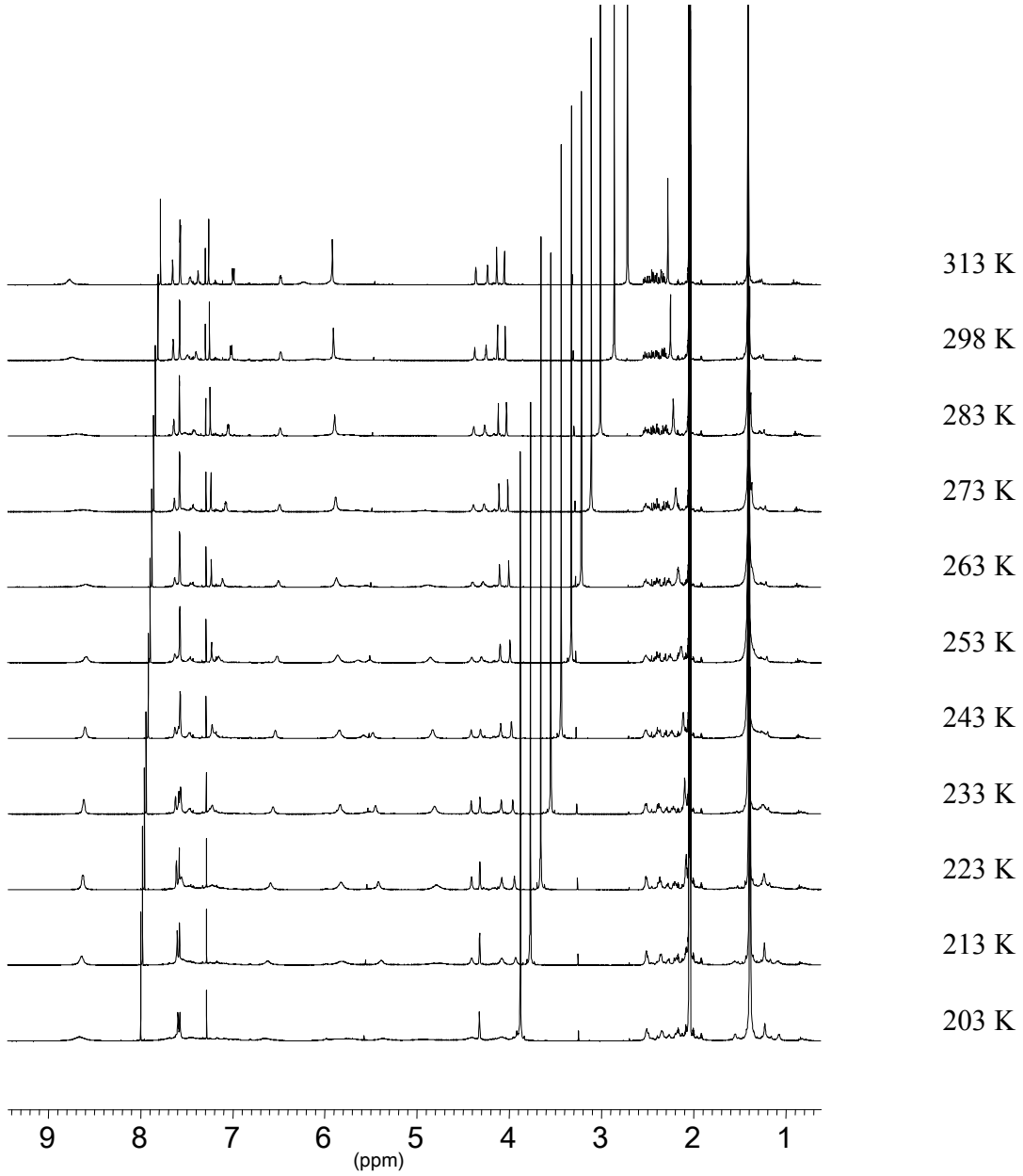


Abb. 5.6.2: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 4.4 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$] = 4.4 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 313 K, 298 K, 283 K, 273 K, 263 K, 253 K, 243 K, 233 K, 223 K, 213 K und 203 K.

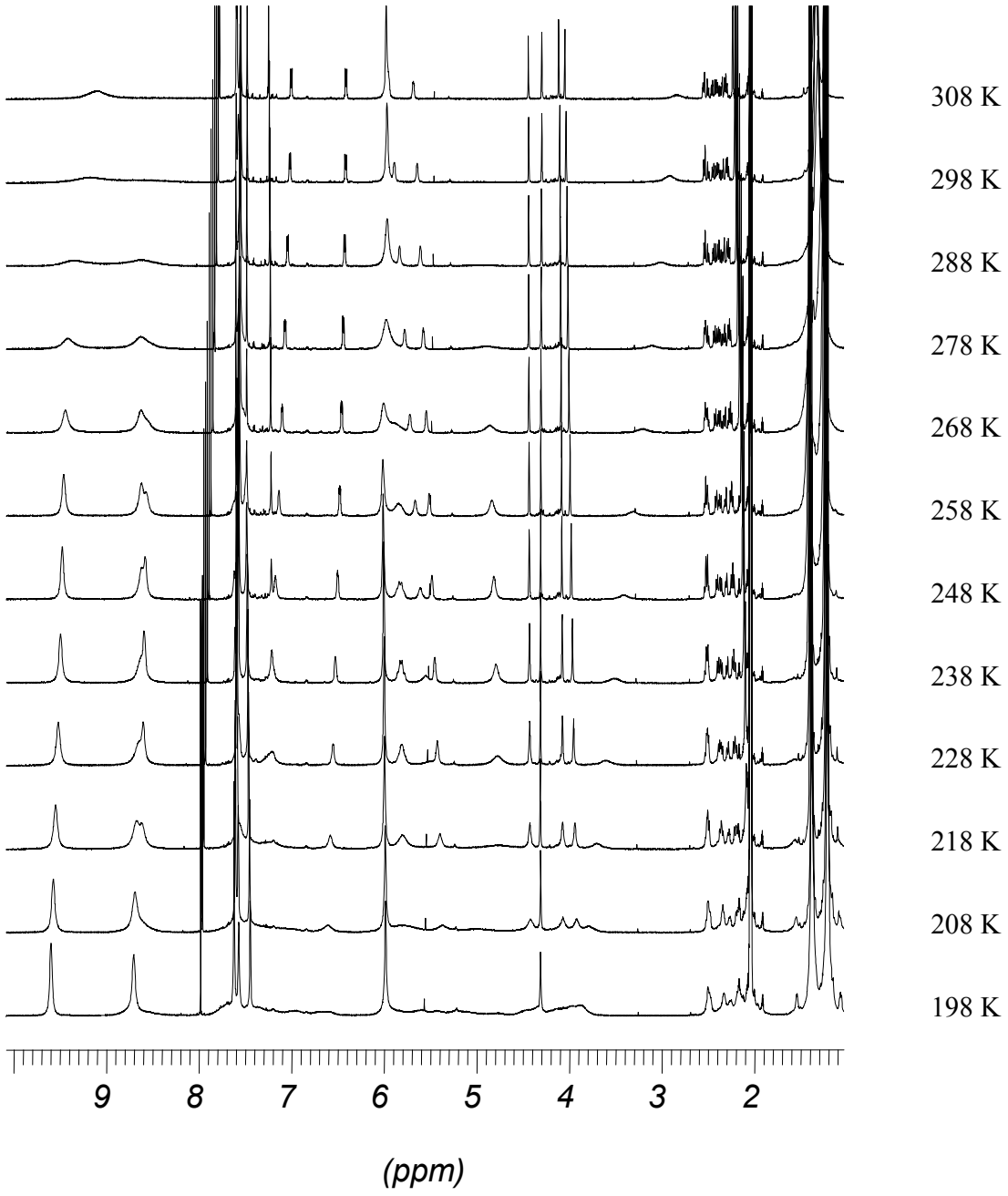


Abb. 5.6.3: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/$CDCl_3$ (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 4.4 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$] = 8.8 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 308 K, 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K und 198 K.

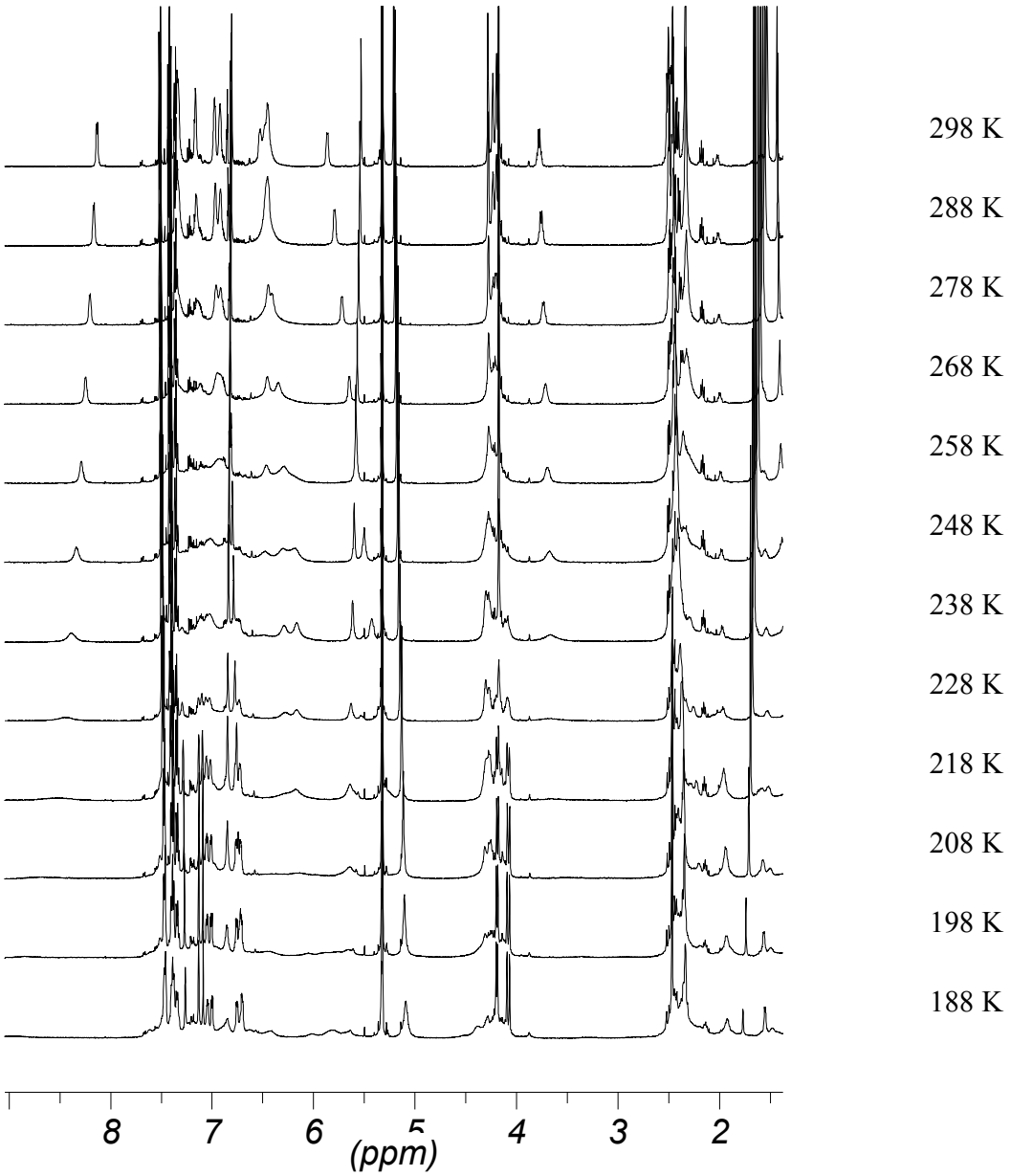


Abb. 5.6.4: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 3.8 mmol · L^{-1}) und Substrat **D1B**$^{2+}$ ([**D1B**$^{2+}$] = 1.9 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K, 198 K und 188 K.

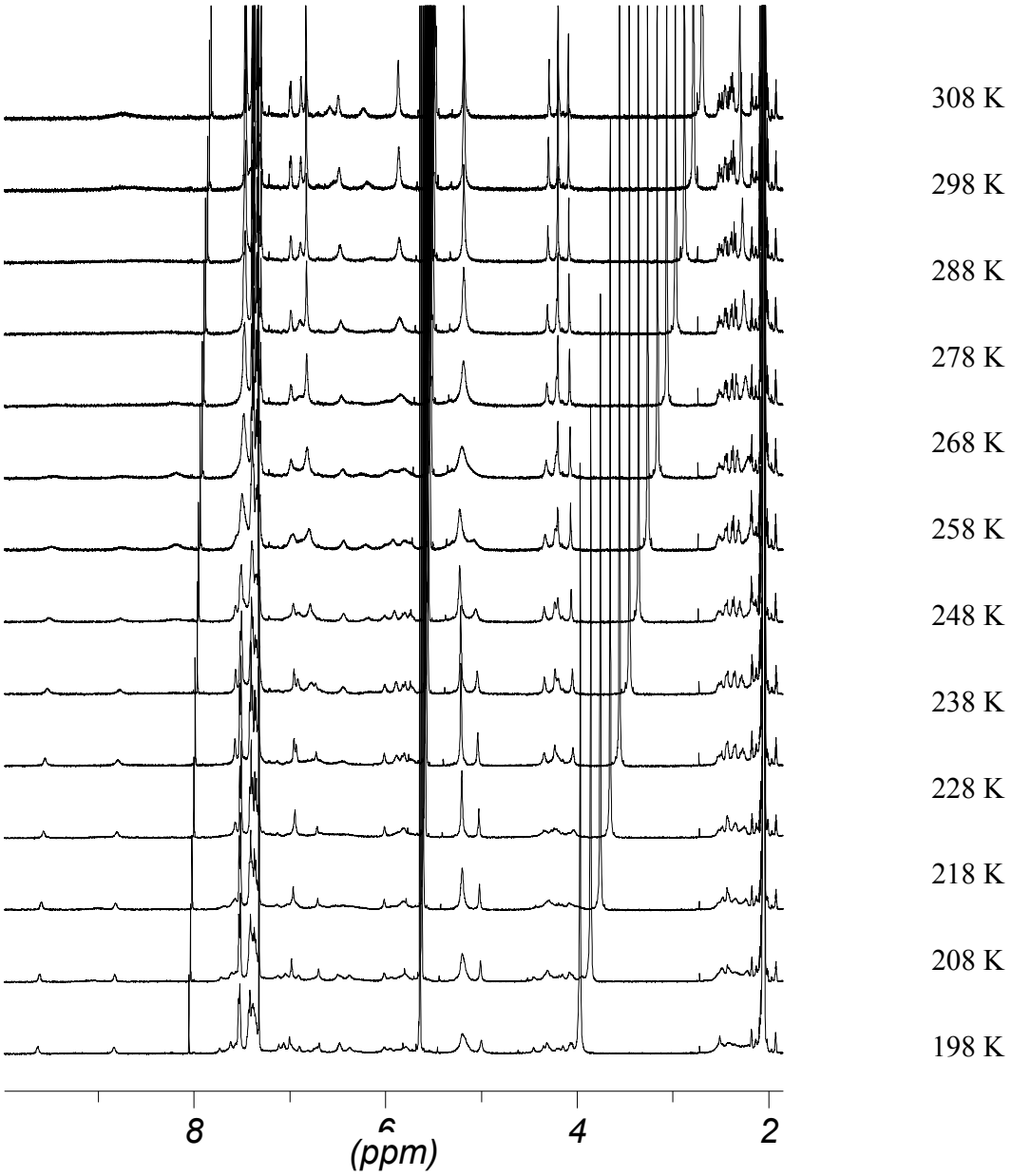


Abb. 5.6.5: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 1.1 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$] = 1.3 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K, 198 K, 188 K, 178 K, 168 K.

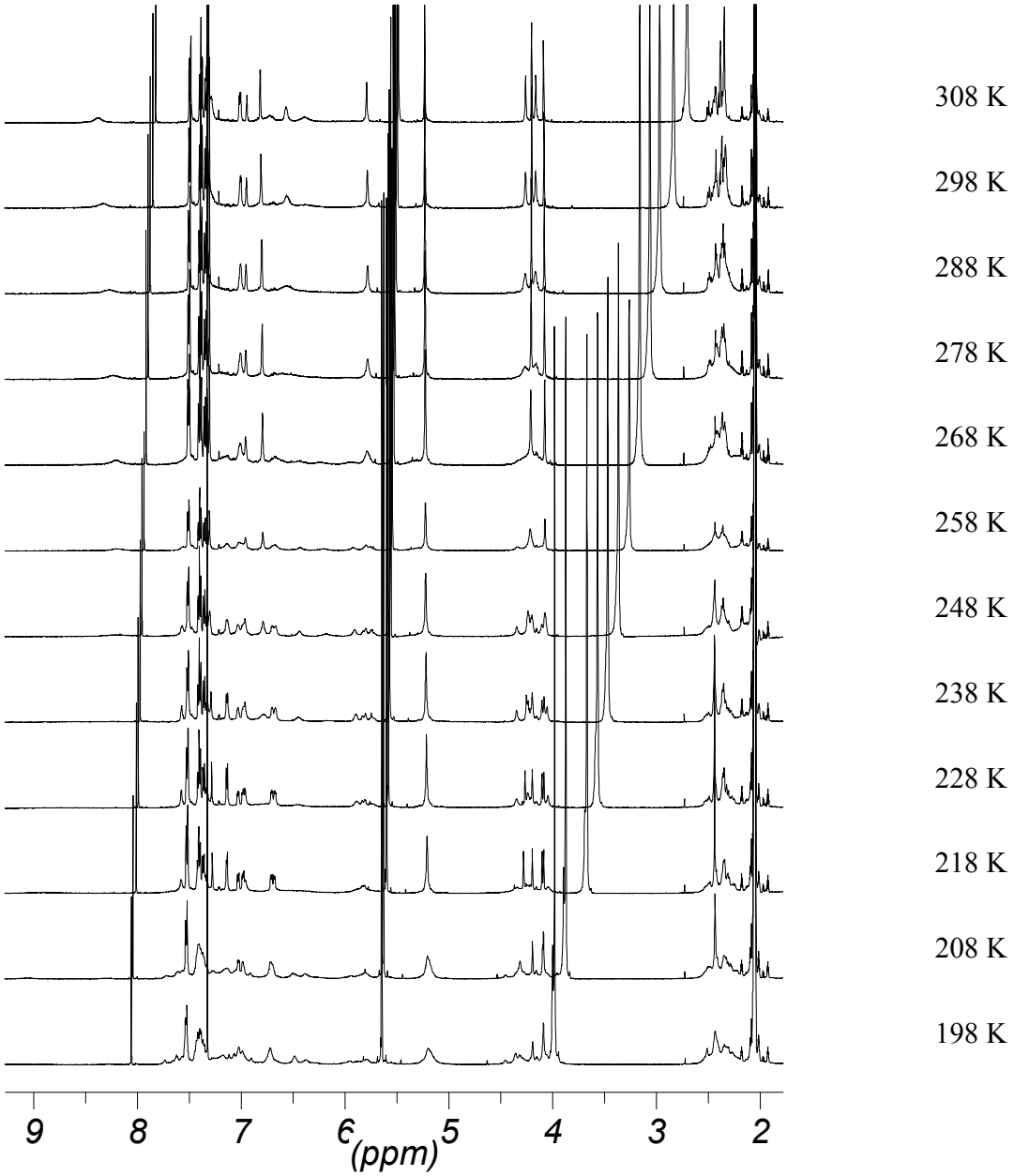


Abb. 5.6.6: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 2.6 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D1)_2B^{2+}}$] = 1.3 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 283 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K ,198 K, 188 K, 178 K, 168 K.

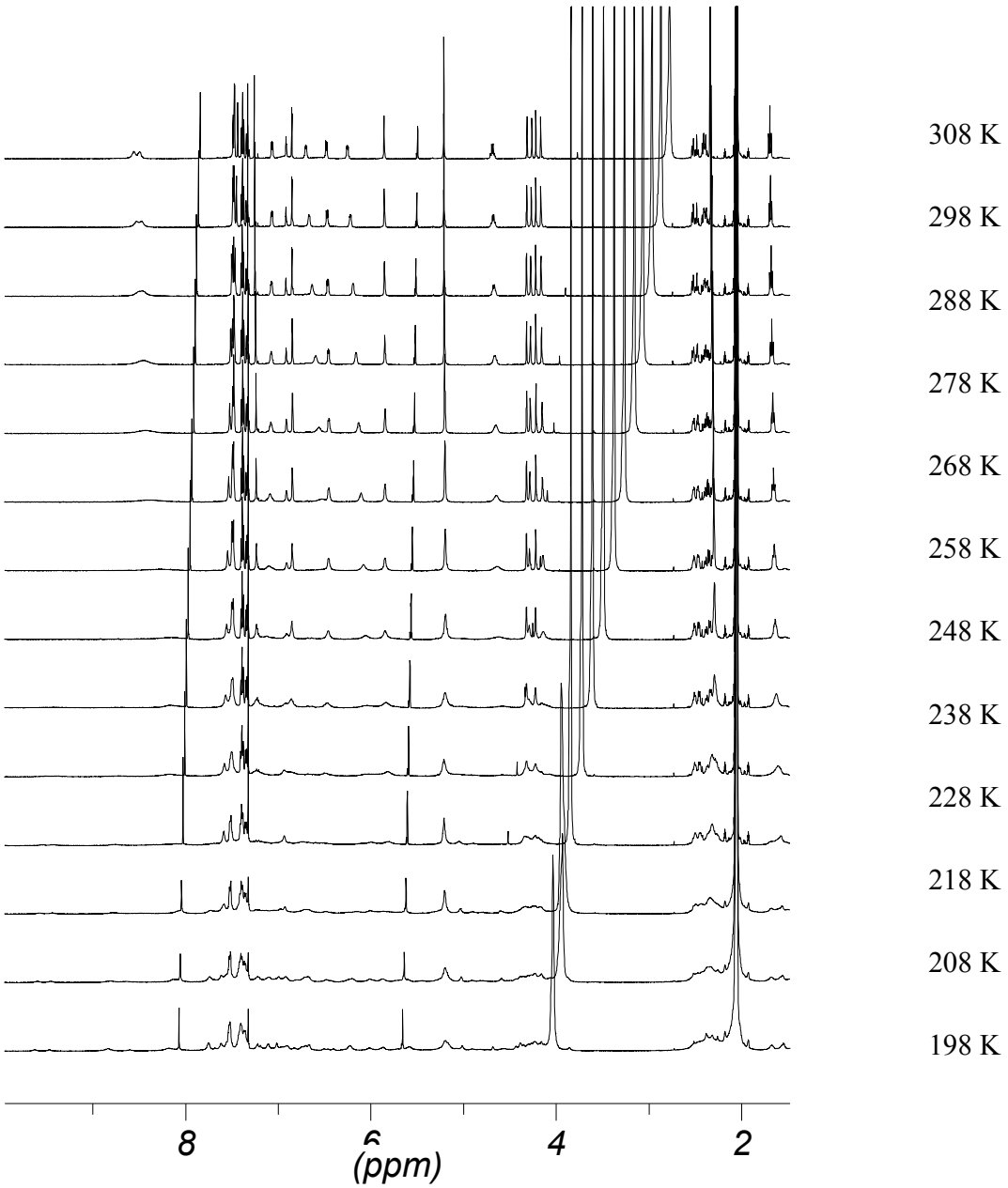


Abb. 5.6.7: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 2.7 mmol · L^{-1}) und Substrat **D1B**$^{2+}$ ([**D1B**$^{2+}$] = 2.9 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K, 198 K, 188 K, 178 K, 168 K.

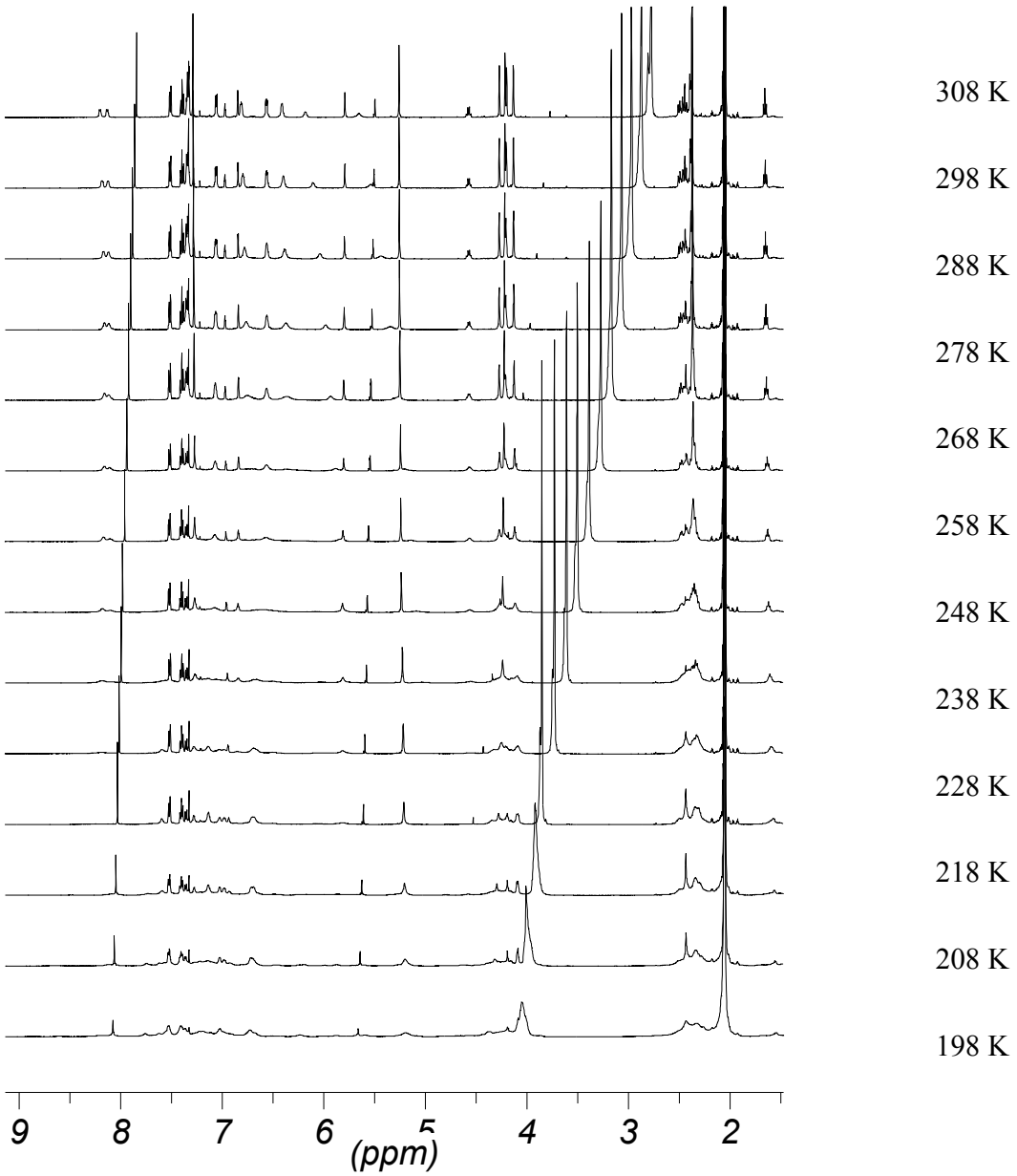


Abb. 5.6.8: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 5.8 mmol · L^{-1}) und Substrat **D1B**$^{2+}$ ([**D1B**$^{2+}$] = 2.9 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K, 198 K, 188 K, 178 K, 168 K.

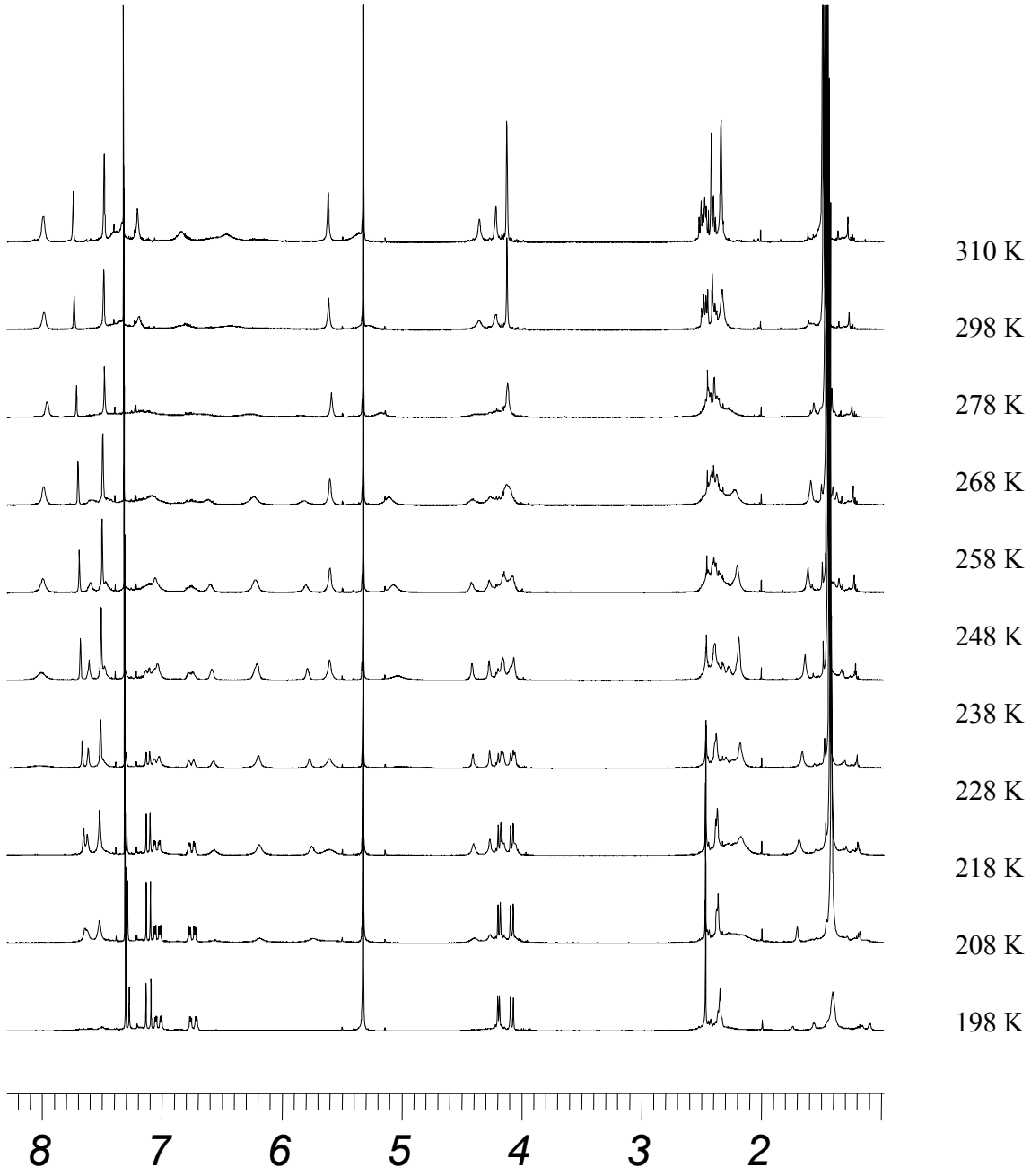


Abb. 5.6.9: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von Rezeptor **8b** ([**8b**] = 8.6 mmol · L^{-1}) und Substrat **(D0)$_2$B^{2+}** ([**(D0)$_2$B^{2+}**] = 5.4 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K, 198 K, 188 K, 178 K, 168 K.

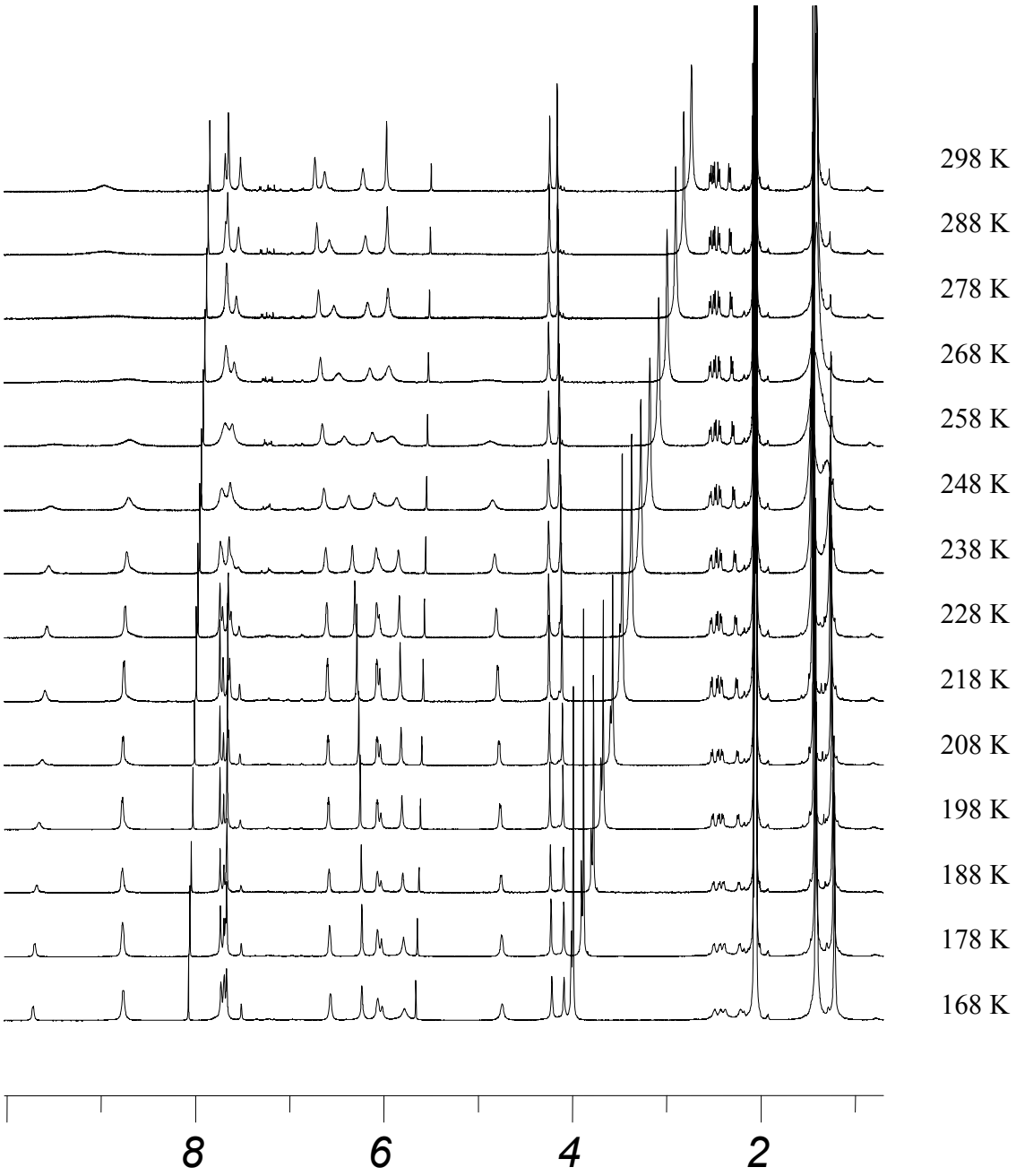


Abb. 5.6.10: ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, Aceton-d_6/CD_2Cl_2 (2:1)) von Rezeptor **8a** ([**8a**] = 3.6 mmol · L^{-1}) und Substrat $\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$ ([$\mathbf{(D0)_2B^{2+}}$] = 4.9 mmol · L^{-1}) bei den Temperaturen 298 K, 288 K, 278 K, 268 K, 258 K, 248 K, 238 K, 228 K, 218 K, 208 K, 198 K, 188 K, 178 K, 168 K.

5.7 Bestimmung der Assoziationskonstante K_a und den maximal komplex-induzierten chemischen Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie

Die Bestimmung der Assoziationskonstante K_a erfolgte in Analogie zur explizit dargestellten Auswertung der temperaturabhängigen Spektren in Kapitel 2.2.4.3.

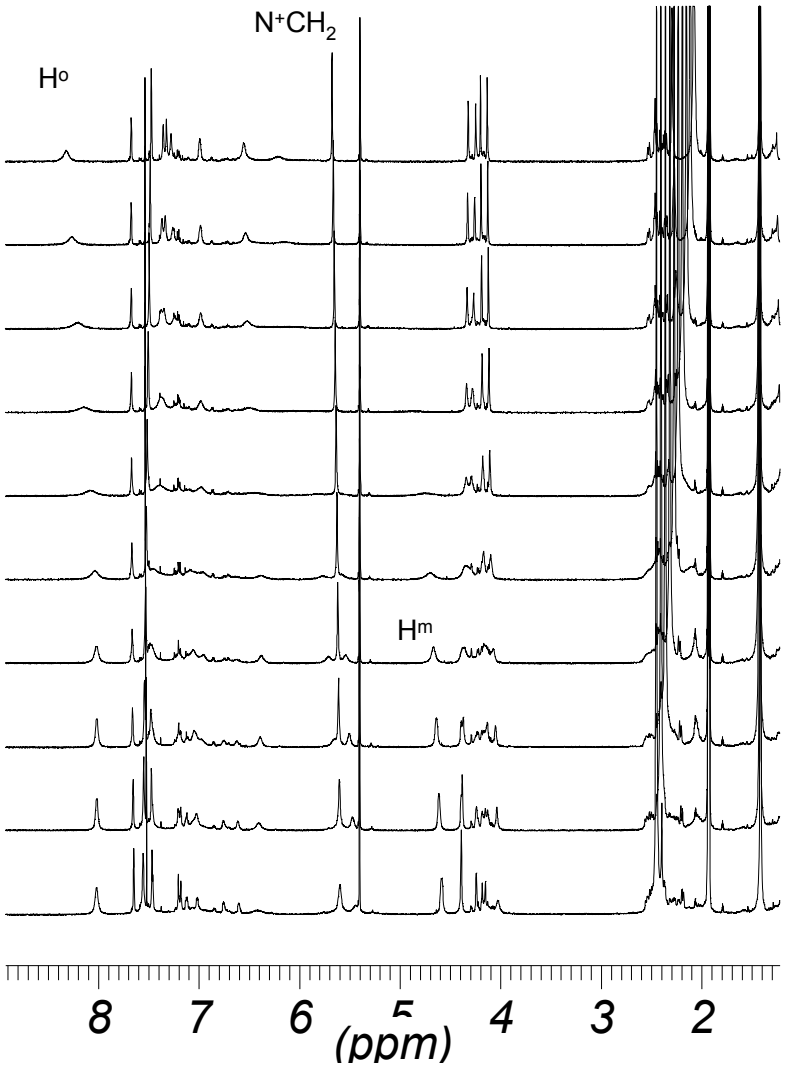


Abb. 5.7.1: ^{1}H-NMR Spektren (500 MHz, Acetonitril-d_3/CD_2Cl_2 (4:1)) einer 2.3:1 Mischung der Pinzette **8b** (c_0 = 5.42 $\cdot 10^{-3}$ M) und dem Bipyridinium-Salz **(D0)$_2$B^{2+}** (c_0 = 2.41$\cdot 10^{-3}$ M) bei verschiedenen Temperaturen.

Lineare Temperaturabhängigkeit der Signale des reinen Gastes **$(D0)_2B^{2+}$**:

Proton H^o: y = -0.0003x + 9.0635 (R^2 = 0.99) y = -0.0003x + 9.0635,

Proton H^m: y = 0.0005x + 8.1964 (R^2 = 0.99),

Proton N^+-C$\underline{H}_2$: y = 0.0009x + 5.4795 (R^2 = 0.998).

T [K]	δ [ppm]		
	Proton H^o	Proton H^m	Proton N^+-C$\underline{H}_2$
208	8.997	8.290	5.666
218	8.995	8.297	5.675
228	8.991	8.302	5.686
238	8.987	8.308	5.696
248	8.984	8.312	5.704
258	8.980	8.317	5.714
268	8.978	8.321	5.722
278	8.974	8.325	5.731
288	8.972	8.329	5.739
298	8.969	8.332	5.747

T [K]	Proton H^o		
	δ_0 [ppm]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ [ppm]
208	8.997	8.020	0.977
218	8.995	8.017	0.978
228	8.991	8.015	0.976
238	8.987	8.024	0.964
248	8.984	8.036	0.948
258	8.980	8.086	0.895
268	8.978	8.142	0.835
278	8.974	8.201	0.773
288	8.972	8.258	0.713
298	8.969	8.326	0.644

T [K]	Proton H^m		
	δ_0 [ppm]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ [ppm]
208	8.290	4.590	3.701
218	8.297	4.614	3.683
228	8.302	4.638	3.664
238	8.308	4.671	3.637
248	8.312	4.696	3.616
258	8.317	4.747	3.570
268	8.321	n.d.	/
278	8.325	n.d.	/
288	8.329	n.d.	/
298	8.332	n.d.	/

T [K]	Proton N^+CH_2		
	δ_0 [ppm]	δ_{obs} [ppm]	$\Delta\delta_{obs}$ [ppm]
208	5.666	5.597	0.068
218	5.675	5.604	0.071
228	5.686	5.611	0.075
238	5.696	5.620	0.076
248	5.704	5.627	0.077
258	5.714	5.636	0.079
268	5.722	5.645	0.077
278	5.731	5.655	0.075
288	5.739	5.666	0.072
298	5.747	5.678	0.069

Berechnet werden die Konzentrationen des Komplexes [RS] unter Verwendung der Werte von $\Delta\delta_{obs}$ und $\Delta\delta_{max}$ welche als temperaturunabhängig angenommen werden. Der $\Delta\delta_{max}$-Wert von 0.98 für das Proton H^o wurde abgeschätzt.

$$[RS] = [S]_0 \frac{\Delta\delta_1}{\Delta\delta_{1,\max}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_2}{\Delta\delta_{2,\max}} = [S]_0 \frac{\Delta\delta_n}{\Delta\delta_{n,\max}} \qquad (6)$$

Mit diesen Konzentrationen des Komplexes [RS] und den Konzentrationen $[S]_0$ (= $2.41 \cdot 10^{-3}$ M) und $[R]_0$ (=$5.42 \cdot 10^{-3}$ M) können die Assoziationskonstanten berechnet werden.

$$K_a = \frac{[RS]}{[R]\cdot[S]} = \frac{[RS]}{\left([R]_0 - [RS]\right)\cdot\left([S]_0 - [RS]\right)} \qquad (19)$$

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Assoziationskonstante wurden hier die Daten der H^o-Protonen verwendet, da H^m nur für einen kleinen Temperaturbereich verfolgt werden konnte und N^+-CH_2 eine eher kleine komplex-induzierte Verschiebung aufweist.

Proton H^o			
T [° C]	[RS](mol/L)	K_a (M^{-1})	ΔG (kcal/mol)
- 65	0.00240	129387	-4.865
- 55	0.00240	166049	-5.207
- 45	0.00240	84920	-5.142
- 35	0.00237	19287	-4.666
- 25	0.00233	9433	-4.510
- 15	0.00220	3257	-4.147
- 5	0.00205	1711	-3.964
5	0.00190	1060	-3.848
15	0.00175	729	-3.772
25	0.00158	499	-3.678

Für die Temperatur von 25°C ergibt sich eine Assoziationskonstante $K_a = 500 \pm 50\ M^{-1}$.

Nach Gleichung (7) konnten die maximalen komplex-induzierten Verschiebungen $\Delta\delta_{max}$ für die H^m und N^+CH_2-Protonen unter Verwendung des $\Delta\delta_{max}$-Wertes von H^o = 0.98 ppm und der beobachteten chemischen Verschiebungen im Spektrum bei 5°C berechnet werden.

$$\Delta\delta_{max,n} = \frac{\Delta\delta_{max,1}}{\Delta\delta_{obs,1}} \cdot \Delta\delta_{obs,n} \qquad (7)$$

Der $\Delta\delta_{max}$-Wert für H^m wurde zu 3.91 ppm und der für N^+CH_2 zu 0.09 ppm bestimmt.

5.8 Kinetische Untersuchungen

Alle kinetischen Untersuchungen wurden ^{1}H-NMR-spektroskopisch in $CDCl_3$ verfolgt. Feststoffe wurden direkt in das NMR-Röhrchen eingewogen, Flüssigkeiten wurden mit Mikroliter-Spritzen zugesetzt.

Mit der Zeit wird die Abnahme der Intensität der Signale der beiden Edukte mittels Integration dieser Signale verfolgt. Als Standardsignal zur Integration wird das „Null-Signal“ verwendet. Die Geschwindigkeitskonstante k_2 nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz 2. Ordnung wurde aus der Steigung der Regressionsgeraden der Auftragung von $1/[S]_t - 1/[S]_0$ gegen die Reaktionszeit t erhalten. Wurde ein Edukt im Überschuss vorgelegt, so wurde k_1’ nach dem Geschwindigkeitszeitgesetz pseudo-erster Ordnung ermittelt. Dazu wurde die Steigung der Regressionsgeraden aus der Auftragung von ln $([S]/[S]_0)$ gegen t ausgewertet. Nach der Formel $k_1' = k_1 \cdot [S]_{Überschuss}$ konnte dann k_1 ermittelt werden.

5.8.1 Kinetische Untersuchungen der Menschutkin-Reaktion

1. Wirt/Gast 1:1.8

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

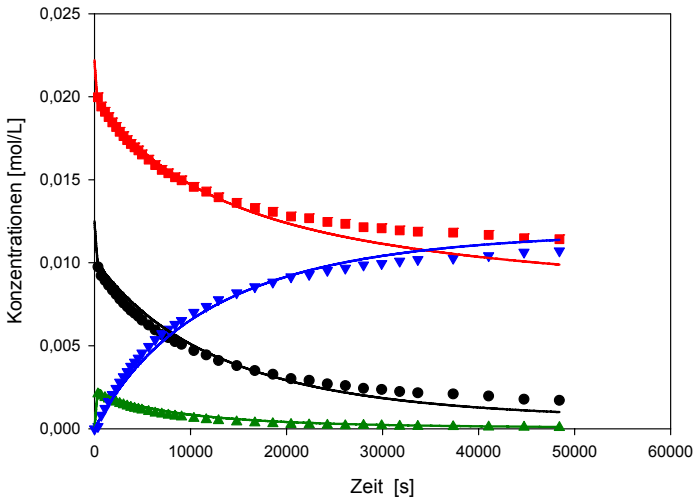
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
1.85 mg	6.97 mg	34.35 mg	0.8 mL	0.0125 mol/L	0.0222 mol/L	0.3025 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) /ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2} M	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3} M
0	8.287	0.510	2.221	0
360	8.301	0.496	2.208	0.137
703	8.315	0.482	2.140	0.818
1089	8.330	0.467	2.098	1.234
1475	8.345	0.452	2.057	1.649
1861	8.361	0.435	2.015	2.062
2247	8.376	0.421	1.978	2.429
2633	8.389	0.407	1.941	2.801
3019	8.403	0.393	1.908	3.138
3405	8.417	0.380	1.876	3.450
3791	8.432	0.365	1.845	3.766

4177	8.444	0.353	1.820	4.016
4563	8.455	0.342	1.796	4.258
4949	8.465	0.331	1.765	4.559
5635	8.484	0.313	1.725	4.963
6321	8.503	0.294	1.684	5.373
7007	8.517	0.279	1.648	5.732
7693	8.533	0.264	1.622	5.999
8379	8.546	0.251	1.592	6.293
9065	8.559	0.238	1.569	6.525
10351	8.583	0.214	1.520	7.013
11637	8.604	0.193	1.484	7.369
12923	8.620	0.176	1.443	7.781
14809	8.643	0.154	1.403	8.188
16695	8.662	0.135	1.366	8.555
18581	8.678	0.119	1.337	8.839
20467	8.691	0.105	1.306	9.155
22353	8.701	0.095	1.292	9.297
24239	8.711	0.086	1.267	9.542
26125	8.718	0.078	1.254	9.674
28011	8.729	0.068	1.235	9.868
29897	8.736	0.061	1.226	9.954
31783	8.741	0.055	1.211	10.100
33669	8.746	0.051	1.202	10.192
37355	8.751	0.046	1.195	10.269
41041	8.758	0.039	1.179	10.422
44727	8.763	0.033	1.158	10.637
48413	8.767	0.029	1.150	10.711

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		2.22	0	0		12.50	0
360	2.11	2.20	2.00	1.96	0.14	0.38	9.75	9.92	0.62
703	1.98	2.11	1.94	1.94	0.82	0.73	9.23	9.66	3.68
1089	1.88	2.02	1.91	1.91	1.23	1.10	8.94	9.38	5.55
1475	1.79	1.93	1.88	1.88	1.65	1.46	8.64	9.11	7.42
1861	1.69	1.85	1.85	1.85	2.06	1.80	8.35	8.85	9.28
2247	1.60	1.77	1.82	1.83	2.43	2.13	8.09	8.59	10.94
2633	1.52	1.70	1.79	1.80	2.80	2.45	7.82	8.35	12.61
3019	1.44	1.63	1.76	1.78	3.14	2.75	7.58	8.12	14.13
3405	1.37	1.57	1.74	1.76	3.45	3.03	7.35	7.90	15.53
3791	1.29	1.51	1.72	1.74	3.77	3.31	7.13	7.69	16.95
4177	1.24	1.45	1.70	1.71	4.02	3.57	6.95	7.48	18.08
4563	1.18	1.39	1.68	1.69	4.26	3.83	6.78	7.28	19.17
4949	1.12	1.34	1.65	1.67	4.56	4.07	6.55	7.09	20.53
5635	1.04	1.25	1.62	1.64	4.96	4.48	6.25	6.76	22.34
6321	0.95	1.17	1.59	1.61	5.37	4.87	5.95	6.46	24.19
7007	0.89	1.10	1.56	1.58	5.73	5.23	5.67	6.17	25.80
7693	0.82	1.04	1.54	1.55	6.00	5.56	5.48	5.90	27.00
8379	0.77	0.97	1.52	1.53	6.29	5.88	5.26	5.65	28.33
9065	0.72	0.92	1.50	1.50	6.52	6.17	5.09	5.41	29.37
10351	0.62	0.82	1.46	1.46	7.01	6.68	4.71	5.00	31.57
11637	0.55	0.74	1.43	1.42	7.37	7.13	4.45	4.62	33.17
12923	0.49	0.67	1.39	1.39	7.78	7.54	4.11	4.29	35.03
14809	0.41	0.58	1.36	1.34	8.19	8.06	3.80	3.85	36.86
16695	0.35	0.51	1.33	1.30	8.55	8.52	3.51	3.47	38.51
18581	0.31	0.45	1.31	1.26	8.84	8.91	3.28	3.14	39.79
20467	0.26	0.40	1.28	1.23	9.16	9.25	3.02	2.86	41.21
22353	0.24	0.34	1.27	1.20	9.30	9.54	2.91	2.60	41.85
24239	0.21	0.32	1.25	1.18	9.54	9.80	2.70	2.38	42.95
26125	0.19	0.28	1.24	1.16	9.67	10.0	2.59	2.18	43.55

28011	0.20	0.26	1.22	1.13	9.87	10.2	2.43	2.01	44.42
29897	0.18	0.23	1.21	1.12	9.95	10.4	2.37	1.86	44.81
31783	0.16	0.21	1.20	1.10	10.10	10.6	2.24	1.72	45.47
33669	0.15	0.20	1.19	1.08	10.19	10.7	2.16	1.60	45.88
37355	0.13	0.17	1.18	1.05	10.27	10.9	2.10	1.40	46.23
41041	0.11	0.14	1.17	1.03	10.42	11.1	1.97	1.24	46.92
44727	0.09	0.13	1.15	1.01	10.64	11.3	1.77	1.11	47.88
48413	0.08	0.11	1.14	0.99	10.71	11.4	1.70	1.01	48.22



$k_2 = 1.57 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

In der folgenden Tabelle sind die mittels SimFIT ermittelten Daten zusammenfassend dargestellt, die freundlicherweise von Herrn Prof. G. von Kiedrowski zur Verfügung gestellt wurden. Dabei ist zu beachten, dass aus den experimentellen Zeit-Konzentrationsverläufen Werte-Paare generiert wurden, bei denen alle 250 s ein Datenpunkt erhalten wird.

Zeit [s]	$\Delta\delta_{obs}$	[S] / mmol/L	[MeI] / mmol/L	[P] / mmol/L	[R] / mmol/L	[RS] / mmol/L	[RP] / mmol/L
0	8.787	22.200	302.500	0.000	10.900	0.000	0.010
250	8.295	19.167	302.182	0.001	7.869	2.715	0.327
500	8.306	18.961	301.876	0.002	7.663	2.615	0.632
750	8.317	18.761	301.582	0.002	7.464	2.520	0.926

1000	8.328	18.568	301.298	0.003	7.271	2.430	1.209
1250	8.338	18.381	301.025	0.004	7.085	2.344	1.482
1500	8.348	18.200	300.761	0.005	6.905	2.262	1.744
1750	8.358	18.024	300.508	0.005	6.730	2.183	1.997
2000	8.368	17.854	300.263	0.006	6.561	2.108	2.241
2250	8.377	17.689	300.026	0.007	6.397	2.037	2.477
2500	8.386	17.530	299.798	0.008	6.238	1.968	2.704
2750	8.395	17.375	299.577	0.009	6.084	1.903	2.924
3000	8.404	17.225	299.364	0.010	5.935	1.840	3.136
3250	8.412	17.079	299.158	0.010	5.790	1.780	3.341
3500	8.421	16.937	298.959	0.011	5.649	1.722	3.539
3750	8.429	16.800	298.767	0.012	5.513	1.667	3.731
4000	8.437	16.666	298.580	0.013	5.380	1.614	3.917
4250	8.444	16.537	298.400	0.014	5.251	1.563	4.096
4500	8.452	16.411	298.225	0.015	5.127	1.514	4.270
4750	8.459	16.289	298.056	0.016	5.005	1.467	4.438
5000	8.466	16.170	297.892	0.017	4.887	1.422	4.601
5250	8.473	16.054	297.733	0.018	4.773	1.379	4.759
5500	8.480	15.942	297.579	0.019	4.661	1.338	4.911
5750	8.486	15.833	297.430	0.020	4.553	1.298	5.060
6000	8.493	15.726	297.285	0.021	4.448	1.259	5.203
6250	8.499	15.623	297.145	0.022	4.346	1.222	5.343
6500	8.505	15.522	297.009	0.023	4.246	1.186	5.478
6750	8.511	15.424	296.876	0.025	4.150	1.152	5.609
7000	8.517	15.329	296.748	0.026	4.055	1.119	5.736
7250	8.523	15.236	296.623	0.027	3.964	1.087	5.860
7500	8.528	15.146	296.502	0.028	3.875	1.056	5.980
7750	8.534	15.058	296.385	0.029	3.788	1.027	6.096
8000	8.539	14.972	296.270	0.030	3.703	0.998	6.209
8250	8.544	14.889	296.159	0.032	3.621	0.970	6.319
8500	8.549	14.807	296.051	0.033	3.541	0.944	6.426
8750	8.554	14.728	295.946	0.034	3.463	0.918	6.530
9000	8.559	14.651	295.844	0.036	3.387	0.893	6.631
9250	8.564	14.575	295.744	0.037	3.313	0.869	6.729
9500	8.568	14.502	295.648	0.038	3.241	0.846	6.824
9750	8.573	14.430	295.553	0.040	3.170	0.823	6.917

10000	8.577	14.360	295.462	0.041	3.102	0.802	7.007
10250	8.581	14.292	295.373	0.042	3.035	0.781	7.095
10500	8.586	14.225	295.286	0.044	2.970	0.760	7.180
10750	8.590	14.160	295.201	0.045	2.906	0.741	7.263
11000	8.594	14.097	295.119	0.047	2.844	0.722	7.344
11250	8.598	14.035	295.038	0.048	2.784	0.703	7.423
11500	8.601	13.975	294.960	0.050	2.725	0.685	7.500
11750	8.605	13.916	294.884	0.052	2.668	0.668	7.574
12000	8.609	13.858	294.810	0.053	2.612	0.651	7.647
12250	8.612	13.802	294.737	0.055	2.557	0.635	7.718
12500	8.616	13.747	294.666	0.057	2.504	0.620	7.787
12750	8.619	13.693	294.597	0.058	2.452	0.604	7.854
13000	8.623	13.641	294.530	0.060	2.401	0.590	7.920
13250	8.626	13.589	294.465	0.062	2.352	0.575	7.984
13500	8.629	13.539	294.401	0.064	2.303	0.561	8.046
13750	8.632	13.490	294.338	0.065	2.256	0.548	8.106
14000	8.635	13.443	294.277	0.067	2.210	0.535	8.166
14250	8.638	13.396	294.218	0.069	2.165	0.522	8.223
14500	8.641	13.350	294.160	0.071	2.121	0.510	8.279
14750	8.644	13.305	294.103	0.073	2.079	0.498	8.334
15000	8.647	13.261	294.048	0.075	2.037	0.486	8.388
15250	8.649	13.219	293.994	0.077	1.996	0.475	8.440
15500	8.652	13.177	293.941	0.079	1.956	0.464	8.490
15750	8.655	13.136	293.889	0.081	1.917	0.453	8.540
16000	8.657	13.096	293.839	0.083	1.879	0.443	8.588
16250	8.660	13.056	293.789	0.085	1.842	0.433	8.635
16500	8.662	13.018	293.741	0.087	1.806	0.423	8.682
16750	8.664	12.980	293.694	0.090	1.770	0.414	8.726
17000	8.667	12.944	293.648	0.092	1.736	0.404	8.770
17250	8.669	12.907	293.603	0.094	1.702	0.395	8.813
17500	8.671	12.872	293.559	0.096	1.669	0.387	8.855
17750	8.673	12.838	293.516	0.099	1.637	0.378	8.895
18000	8.675	12.804	293.474	0.101	1.605	0.370	8.935
18250	8.678	12.771	293.432	0.104	1.575	0.362	8.974
18500	8.680	12.738	293.392	0.106	1.545	0.354	9.012
18750	8.682	12.706	293.353	0.109	1.515	0.347	9.049
19000	8.684	12.675	293.314	0.111	1.486	0.339	9.085
19250	8.685	12.644	293.276	0.114	1.458	0.332	9.120

19500	8.687	12.614	293.239	0.116	1.431	0.325	9.154
19750	8.689	12.585	293.203	0.119	1.404	0.318	9.188
20000	8.691	12.556	293.168	0.122	1.378	0.311	9.221
20250	8.693	12.528	293.133	0.124	1.353	0.305	9.253
20500	8.694	12.500	293.099	0.127	1.328	0.299	9.284
20750	8.696	12.473	293.065	0.130	1.303	0.293	9.315
21000	8.698	12.446	293.033	0.133	1.279	0.287	9.344
21250	8.699	12.420	293.001	0.136	1.256	0.281	9.374
21500	8.701	12.394	292.969	0.139	1.233	0.275	9.402
21750	8.702	12.369	292.939	0.142	1.211	0.270	9.430
22000	8.704	12.344	292.909	0.145	1.189	0.264	9.457
22250	8.705	12.320	292.879	0.148	1.168	0.259	9.483
22500	8.707	12.296	292.850	0.151	1.147	0.254	9.509
22750	8.708	12.273	292.822	0.154	1.127	0.249	9.534
23000	8.709	12.250	292.794	0.157	1.107	0.244	9.559
23250	8.711	12.227	292.767	0.160	1.088	0.239	9.583
23500	8.712	12.205	292.740	0.163	1.069	0.235	9.607
23750	8.713	12.183	292.714	0.167	1.050	0.230	9.630
24000	8.715	12.162	292.688	0.170	1.032	0.226	9.652
24250	8.716	12.141	292.662	0.173	1.015	0.222	9.674
24500	8.717	12.120	292.638	0.177	0.997	0.218	9.696
24750	8.718	12.100	292.613	0.180	0.980	0.214	9.717
25000	8.719	12.080	292.589	0.184	0.964	0.210	9.737
25250	8.720	12.060	292.566	0.187	0.948	0.206	9.757
25500	8.721	12.041	292.543	0.191	0.932	0.202	9.776
25750	8.723	12.022	292.520	0.194	0.917	0.198	9.796
26000	8.724	12.003	292.498	0.198	0.902	0.195	9.814
26250	8.725	11.985	292.476	0.202	0.887	0.191	9.832
26500	8.726	11.967	292.455	0.205	0.872	0.188	9.850
26750	8.727	11.949	292.434	0.209	0.858	0.185	9.867
27000	8.728	11.931	292.413	0.213	0.845	0.181	9.884
27250	8.728	11.914	292.392	0.217	0.831	0.178	9.901
27500	8.729	11.897	292.372	0.220	0.818	0.175	9.917
27750	8.730	11.881	292.353	0.224	0.805	0.172	9.933
28000	8.731	11.864	292.333	0.228	0.793	0.169	9.948
28250	8.732	11.848	292.314	0.232	0.780	0.166	9.964

28500	8.733	11.832	292.296	0.236	0.768	0.164	9.978
28750	8.734	11.816	292.277	0.240	0.757	0.161	9.993
29000	8.734	11.801	292.259	0.244	0.745	0.158	10.007
29250	8.735	11.786	292.241	0.248	0.734	0.156	10.021
29500	8.736	11.771	292.224	0.252	0.723	0.153	10.034
29750	8.737	11.756	292.206	0.256	0.713	0.151	10.047
30000	8.737	11.741	292.189	0.260	0.702	0.148	10.060
30250	8.738	11.727	292.173	0.265	0.692	0.146	10.073
30500	8.739	11.713	292.156	0.269	0.682	0.144	10.085
30750	8.739	11.699	292.140	0.273	0.672	0.142	10.097
31000	8.740	11.685	292.124	0.277	0.663	0.139	10.109
31250	8.741	11.671	292.108	0.282	0.653	0.137	10.120
31500	8.741	11.658	292.093	0.286	0.644	0.135	10.131
31750	8.742	11.644	292.078	0.290	0.635	0.133	10.142
32000	8.743	11.631	292.063	0.295	0.626	0.131	10.153
32250	8.743	11.618	292.048	0.299	0.618	0.129	10.163
32500	8.744	11.606	292.033	0.303	0.610	0.127	10.174
32750	8.744	11.593	292.019	0.308	0.601	0.125	10.184
33000	8.745	11.581	292.004	0.312	0.593	0.124	10.193
33250	8.746	11.569	291.990	0.317	0.586	0.122	10.203
33500	8.746	11.556	291.977	0.321	0.578	0.120	10.212
33750	8.747	11.544	291.963	0.326	0.571	0.119	10.221
34000	8.747	11.533	291.950	0.330	0.563	0.117	10.230
34250	8.748	11.521	291.936	0.335	0.556	0.115	10.239
34500	8.748	11.509	291.923	0.339	0.549	0.114	10.248
34750	8.749	11.498	291.910	0.344	0.542	0.112	10.256
35000	8.749	11.487	291.898	0.348	0.536	0.111	10.264
35250	8.749	11.476	291.885	0.353	0.529	0.109	10.272
35500	8.750	11.465	291.873	0.358	0.523	0.108	10.280
35750	8.750	11.454	291.860	0.362	0.516	0.106	10.288
36000	8.751	11.443	291.848	0.367	0.510	0.105	10.295
36250	8.751	11.432	291.836	0.371	0.504	0.104	10.302
36500	8.752	11.422	291.824	0.376	0.498	0.102	10.310
36750	8.752	11.412	291.813	0.381	0.493	0.101	10.317
37000	8.752	11.401	291.801	0.385	0.487	0.100	10.323
37250	8.753	11.391	291.790	0.390	0.482	0.099	10.330
37500	8.753	11.381	291.779	0.395	0.476	0.098	10.337
37750	8.754	11.371	291.767	0.399	0.471	0.096	10.343

38000	8.754	11.361	291.756	0.404	0.466	0.095	10.350
38250	8.754	11.352	291.746	0.409	0.461	0.094	10.356
38500	8.755	11.342	291.735	0.413	0.456	0.093	10.362
38750	8.755	11.332	291.724	0.418	0.451	0.092	10.368
39000	8.755	11.323	291.714	0.423	0.446	0.091	10.373
39250	8.756	11.313	291.703	0.427	0.441	0.090	10.379
39500	8.756	11.304	291.693	0.432	0.437	0.089	10.385
39750	8.756	11.295	291.683	0.437	0.432	0.088	10.390
40000	8.757	11.286	291.673	0.442	0.428	0.087	10.396
40250	8.757	11.277	291.663	0.446	0.424	0.086	10.401
40500	8.757	11.268	291.653	0.451	0.419	0.085	10.406
40750	8.757	11.259	291.643	0.456	0.415	0.084	10.411
41000	8.758	11.250	291.634	0.460	0.411	0.083	10.416
41250	8.758	11.242	291.624	0.465	0.407	0.082	10.421
41500	8.758	11.233	291.615	0.470	0.403	0.082	10.425
41750	8.759	11.225	291.605	0.475	0.400	0.081	10.430
42000	8.759	11.216	291.596	0.479	0.396	0.080	10.435
42250	8.759	11.208	291.587	0.484	0.392	0.079	10.439
42500	8.759	11.199	291.578	0.489	0.389	0.078	10.444
42750	8.760	11.191	291.569	0.493	0.385	0.078	10.448
43000	8.760	11.183	291.560	0.498	0.382	0.077	10.452
43250	8.760	11.175	291.551	0.503	0.378	0.076	10.456
43500	8.760	11.167	291.542	0.507	0.375	0.075	10.460
43750	8.761	11.159	291.534	0.512	0.372	0.075	10.464
44000	8.761	11.151	291.525	0.517	0.368	0.074	10.468
44250	8.761	11.143	291.516	0.521	0.365	0.073	10.472
44500	8.761	11.135	291.508	0.526	0.362	0.073	10.476
44750	8.761	11.128	291.500	0.531	0.359	0.072	10.480
45000	8.762	11.120	291.491	0.535	0.356	0.071	10.483
45250	8.762	11.113	291.483	0.540	0.353	0.071	10.487
45500	8.762	11.105	291.475	0.545	0.350	0.070	10.490
45750	8.762	11.098	291.467	0.549	0.347	0.069	10.494
46000	8.762	11.090	291.459	0.554	0.345	0.069	10.497
46250	8.763	11.083	291.451	0.559	0.342	0.068	10.500
46500	8.763	11.076	291.443	0.563	0.339	0.068	10.504
46750	8.763	11.068	291.435	0.568	0.336	0.067	10.507

47000	8.763	11.061	291.428	0.572	0.334	0.066	10.510
47250	8.763	11.054	291.420	0.577	0.331	0.066	10.513
47500	8.764	11.047	291.412	0.581	0.329	0.065	10.516
47750	8.764	11.040	291.405	0.586	0.326	0.065	10.519
48000	8.764	11.033	291.397	0.591	0.324	0.064	10.522
48250	8.764	11.026	291.390	0.595	0.321	0.064	10.525
48500	8.764	11.019	291.382	0.600	0.319	0.063	10.528
48750	8.764	11.012	291.375	0.604	0.317	0.063	10.531
49000	8.765	11.005	291.368	0.609	0.315	0.062	10.534
49250	8.765	10.999	291.360	0.613	0.312	0.062	10.536
49500	8.765	10.992	291.353	0.618	0.310	0.061	10.539
49750	8.765	10.985	291.346	0.622	0.308	0.061	10.542
50000	8.765	10.979	291.339	0.627	0.306	0.060	10.544

2. Wirt/Gast 1:3.5

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

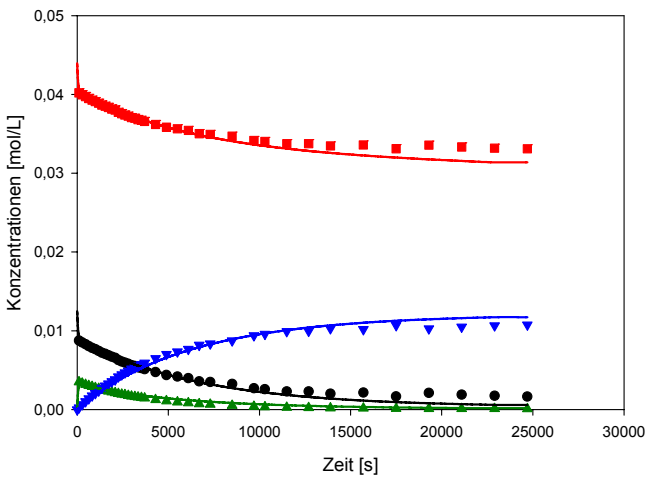
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
3.66 mg	7.15 mg	36.05 mg	0.8 mL	0.0127 mol/L	0.044 mol/L	0.3175 mol/L

Zeit	δ_{obs} (S)	$\Delta\delta_{obs}$ (S)	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			4.395	0
99	8.460	0.336	4.371	0.242
279	8.473	0.323	4.330	0.646
459	8.485	0.312	4.292	1.028
639	8.496	0.301	4.254	1.409
819	8.507	0.290	4.218	1.765
999	8.518	0.278	4.188	2.069
1179	8.528	0.269	4.155	2.399
1359	8.538	0.259	4.120	2.747
1539	8.548	0.249	4.093	3.014
1719	8.557	0.240	4.067	3.281

1899	8.565	0.232	4.039	3.562
2079	8.574	0.223	4.015	3.802
2259	8.582	0.214	3.977	4.182
2439	8.590	0.207	3.950	4.449
2619	8.597	0.200	3.926	4.692
2799	8.606	0.191	3.903	4.920
2979	8.612	0.185	3.877	5.175
3159	8.619	0.178	3.861	5.335
3339	8.625	0.172	3.837	5.574
3519	8.631	0.165	3.821	5.737
3699	8.637	0.159	3.801	5.941
4299	8.656	0.141	3.745	6.497
4899	8.672	0.124	3.693	7.023
5499	8.687	0.110	3.660	7.352
6099	8.699	0.097	3.628	7.669
6699	8.710	0.086	3.576	8.190
7299	8.720	0.077	3.559	8.362
8499	8.735	0.061	3.521	8.738
9699	8.747	0.049	3.456	9.390
10299	8.756	0.040	3.436	9.586
11499	8.763	0.034	3.402	9.925
12699	8.768	0.028	3.398	9.971
13899	8.772	0.024	3.366	10.292
15699	8.776	0.020	3.376	10.187
17499	8.779	0.017	3.325	10.695
19299	8.781	0.015	3.368	10.265
21099	8.783	0.014	3.346	10.493
22899	8.784	0.012	3.329	10.658
24699	8.785	0.012	3.319	10.756

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		4.39	0	0		12.5	0
99	3.50	3.28	4.02	4.05	0.24	0.20	8.76	9.02	0.55
279	3.34	3.18	4.00	4.02	0.65	0.55	8.52	8.77	1.47
459	3.18	3.07	3.97	4.00	1.03	0.90	8.29	8.53	2.34
639	3.04	2.97	3.95	3.97	1.41	1.23	8.05	8.30	3.21
819	2.91	2.87	3.92	3.95	1.76	1.55	7.83	8.08	4.02
999	2.78	2.78	3.91	3.93	2.07	1.86	7.65	7.86	4.71
1179	2.66	2.69	3.89	3.91	2.40	2.15	7.44	7.65	5.46
1359	2.54	2.61	3.87	3.89	2.75	2.44	7.22	7.45	6.25
1539	2.43	2.53	3.85	3.87	3.01	2.72	7.06	7.25	6.86
1719	2.32	2.45	3.83	3.85	3.28	2.99	6.90	7.06	7.47
1899	2.23	2.37	3.82	3.83	3.56	3.25	6.71	6.87	8.10
2079	2.13	2.30	3.80	3.81	3.80	3.51	6.57	6.69	8.65
2259	2.03	2.23	3.77	3.79	4.18	3.75	6.29	6.52	9.52
2439	1.94	2.16	3.76	3.78	4.45	3.99	6.11	6.35	10.12
2619	1.87	2.09	3.74	3.76	4.69	4.22	5.94	6.19	10.68
2799	1.78	2.03	3.73	3.74	4.92	4.44	5.80	6.3	11.19
2979	1.71	1.97	3.71	3.73	5.18	4.66	5.62	5.87	11.78
3159	1.64	1.91	3.70	3.71	5.34	4.87	5.53	5.72	12.14
3339	1.57	1.86	3.68	3.70	5.57	5.07	5.36	5.57	12.68
3519	1.50	1.80	3.67	3.68	5.74	5.27	5.26	5.43	13.05
3699	1.44	1.75	3.66	3.67	5.94	5.46	5.12	5.29	13.52
4299	1.25	1.59	3.62	3.63	6.50	6.05	4.75	4.86	14.78
4899	1.09	1.44	3.58	3.59	7.02	6.59	4.38	4.47	15.98
5499	0.96	1.31	3.56	3.55	7.35	7.08	4.19	4.11	16.73
6099	0.84	1.20	3.54	3.52	7.67	7.52	3.99	3.78	17.45
6699	0.73	1.09	3.50	3.49	8.19	7.92	3.58	3.48	18.64
7299	0.65	1.00	3.49	3.46	8.36	8.29	3.49	3.21	19.03
8499	0.51	0.84	3.47	3.41	8.74	8.93	3.25	2.74	19.88
9699	0.41	0.71	3.42	3.36	9.39	9.45	2.70	2.34	21.37

10299	0.33	0.65	3.43	3.35	9.59	9.68	2.58	2.17	21.23
11499	0.27	0.56	3.39	3.31	9.92	10.1	2.30	1.86	22.20
12699	0.23	0.48	3.40	3.28	9.97	10.4	2.30	1.61	22.11
13899	0.20	0.41	3.35	3.26	10.29	10.7	2.01	1.40	23.25
15699	0.16	0.33	3.36	3.23	10.19	11.0	2.15	1.14	23.19
17499	0.14	0.27	3.34	3.20	10.69	11.3	1.67	0.95	23.76
19299	0.12	0.23	3.35	3.18	10.26	11.5	2.11	0.80	23.41
21099	0.11	0.20	3.33	3.16	10.49	11.6	1.90	0.69	23.95
22899	0.10	0.17	3.34	3.14	10.66	11.7	1.74	0.61	23.76
24699	0.09	0.17	3.32	3.14	10.76	11.7	1.65	0.61	24.15



$k_2 = 1.93 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

3. Wirt/Gast 1: 5.7

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

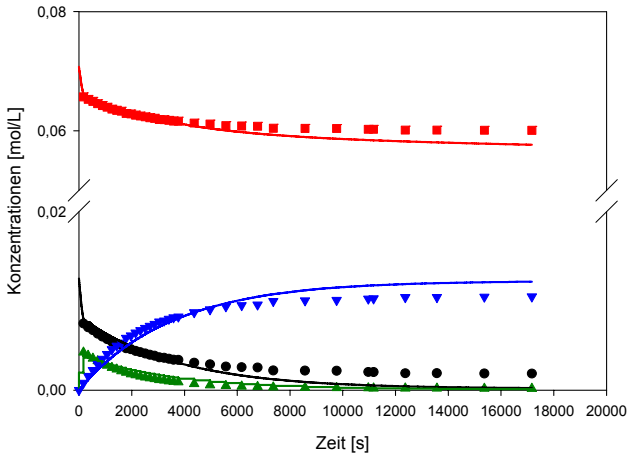
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
5.89 mg	7.03 mg	92.75 mg	0.8 mL	0.0125 mol/L	0.0707 mol/L	0.8168 mol/L

Zeit	δ_{obs} (S)	$\Delta\delta_{obs}$ (S)	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			7.073	0
168	8.542	0.255	6.992	0.804
348	8.561	0.236	6.915	1.578
528	8.579	0.217	6.848	2.241
708	8.594	0.202	6.781	2.917
888	8.610	0.187	6.722	3.506
1068	8.623	0.173	6.670	4.029
1248	8.636	0.160	6.615	4.573
1428	8.648	0.148	6.575	4.972
1608	8.659	0.137	6.543	5.298
1788	8.669	0.128	6.489	5.834

1968	8.680	0.117	6.462	6.110
2148	8.687	0.110	6.430	6.429
2328	8.695	0.102	6.403	6.692
2508	8.701	0.095	6.377	6.951
2688	8.707	0.089	6.353	7.191
2868	8.714	0.083	6.333	7.399
3048	8.719	0.077	6.305	7.676
3228	8.724	0.073	6.294	7.790
3408	8.729	0.068	6.275	7.974
3588	8.733	0.064	6.259	8.138
3768	8.737	0.060	6.250	8.228
4368	8.748	0.048	6.200	8.721
4968	8.758	0.039	6.168	9.041
5568	8.763	0.033	6.135	9.377
6168	8.767	0.029	6.121	9.512
6768	8.770	0.026	6.114	9.586
7368	8.774	0.023	6.076	9.970
8568	8.777	0.020	6.069	10.033
9768	8.779	0.018	6.064	10.083
10968	8.781	0.016	6.049	10.237
11168	8.782	0.015	6.046	10.264
12368	8.782	0.014	6.032	10.405
13568	8.783	0.014	6.032	10.410
15368	8.784	0.013	6.027	10.454
17168	8.784	0.012	6.025	10.477

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		7.07	0	0		12.5	0
168	4.24	3.93	6.57	6.62	0.80	0.58	7.46	7.98	1.14
348	3.88	3.72	6.53	6.58	1.58	1.18	7.04	7.60	2.23
528	3.55	3.53	6.49	6.55	2.24	1.74	6.71	7.24	3.17
708	3.27	3.34	6.45	6.51	2.92	2.27	6.32	6.89	4.12
888	2.99	3.17	6.42	6.48	3.51	2.77	6.01	6.57	4.96
1068	2.75	3.00	6.39	6.45	4.03	3.25	5.72	6.25	5.70
1248	2.53	2.85	6.36	6.42	4.57	3.70	5.40	5.96	6.47
1428	2.32	2.70	6.34	6.39	4.97	4.12	5.20	5.68	7.03
1608	2.14	2.56	6.33	6.36	5.30	4.53	5.06	5.41	7.49
1788	1.97	2.43	6.29	6.34	5.83	4.91	4.69	5.16	8.25
1968	1.80	2.31	6.28	6.31	6.11	5.28	4.59	4.91	8.64
2148	1.68	2.19	6.26	6.29	6.43	5.63	4.39	4.68	9.09
2328	1.55	2.08	6.25	6.27	6.69	5.95	4.26	4.46	9.46
2508	1.44	1.98	6.23	6.25	6.95	6.27	4.10	4.26	9.83
2688	1.35	1.88	6.22	6.23	7.19	6.56	3.96	4.06	10.17
2868	1.25	1.79	6.21	6.21	7.40	6.84	3.85	3.87	10.46
3048	1.16	1.70	6.19	6.19	7.68	7.11	3.66	3.69	10.85
3228	1.09	1.62	6.18	6.17	7.79	7.37	3.62	3.52	11.01
3408	1.02	1.54	6.17	6.15	7.97	7.61	3.51	3.36	11.27
3588	0.95	1.46	6.16	6.14	8.14	7.84	3.41	3.20	11.51
3768	0.89	1.39	6.16	6.12	8.23	8.06	3.38	3.05	11.63
4368	0.71	1.18	6.13	6.08	8.72	8.71	3.07	2.61	12.33
4968	0.57	1.00	6.11	6.04	9.04	9.26	2.89	2.23	12.78
5568	0.49	0.86	6.09	6.01	9.38	9.73	2.64	1.91	13.26
6168	0.42	0.73	6.08	5.98	9.51	10.1	2.56	1.64	13.45
6768	0.38	0.63	6.08	5.95	9.59	10.5	2.53	1.41	13.55
7368	0.33	0.54	6.04	5.93	9.97	10.7	2.20	1.22	14.10
8568	0.29	0.40	6.04	5.89	10.03	11.2	2.18	0.91	14.19
9768	0.26	0.31	6.04	5.87	10.08	11.5	2.16	0.70	14.26

10968	0.23	0.24	6.03	5.84	10.24	11.7	2.03	0.55	14.47
11168	0.21	0.23	6.03	5.84	10.26	11.7	2.02	0.53	14.51
12368	0.20	0.19	6.01	5.82	10.41	11.9	1.89	0.43	14.71
13568	0.20	0.15	6.01	5.80	10.41	12.0	1.89	0.36	14.72
15368	0.19	0.12	6.01	5.78	10.45	12.1	1.86	0.29	14.78
17168	0.17	0.10	6.01	5.76	10.48	12.2	1.85	0.24	14.81



$k_2 = 1.05 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

4. Wirt/Gast 1: 7.1

[R]: Diacetatpinzette 8b (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

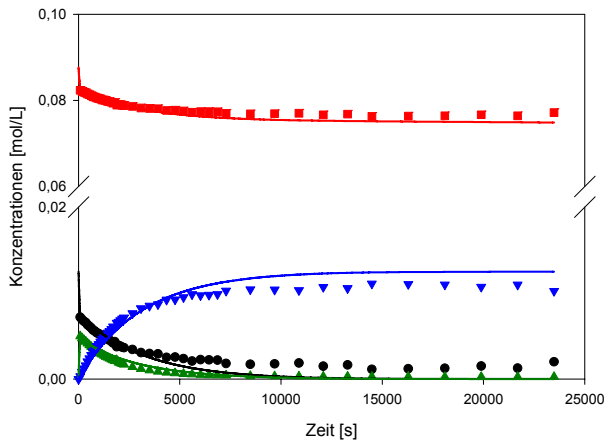
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
7.30 mg	6.95 mg	86.10 mg	0.8 mL	0.0124 mol/L	0.0877 mol/L	0.7582 mol/L

Zeit	δ_{obs} (S)	$\Delta\delta_{obs}$ (S)	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			8.766	0
86	8.557	0.240	8.733	0.322
176	8.567	0.230	8.683	0.827
266	8.575	0.221	8.643	1.229
356	8.584	0.212	8.608	1.573
446	8.593	0.203	8.562	2.040
536	8.602	0.195	8.526	2.397
626	8.610	0.187	8.487	2.790
716	8.618	0.179	8.445	3.209
806	8.625	0.171	8.418	3.477
896	8.632	0.164	8381	3.841
986	8.639	0.157	8.358	4.075
1076	8.646	0.151	8.331	4.351
1166	8.651	0.146	8.298	4.675

1256	8.658	0.139	8.279	4.862
1346	8.663	0.133	8.255	5.104
1436	8.669	0.128	8.226	5.395
1526	8.674	0.123	8.210	5.561
1616	8.679	0.118	8.184	5.814
1706	8.684	0.113	8.155	6.105
1796	8.688	0.109	8.161	6.047
1886	8.682	0.115	8.113	6.525
1976	8.696	0.100	8.100	6.654
2066	8.700	0.096	8.083	6.823
2156	8.704	0.092	8.063	7.023
2246	8.708	0.089	8.050	7.155
2666	8.722	0.075	8.002	7.640
3086	8.733	0.063	7.943	8.223
3506	8.743	0.054	7.914	8.516
3926	8.750	0.047	7.896	8.700
4346	8.756	0.041	7.843	9.224
4766	8.760	0.037	7.840	9.252
5186	8.764	0.033	7.814	9.514
5606	8.767	0.030	7.780	9.856
6026	8.769	0.027	7.792	9.734
6446	8.771	0.026	7.786	9.799
6866	8.773	0.024	7.779	9.863
7286	8.774	0.023	7.739	10.269
8486	8.777	0.020	7.724	10.417
9686	8.778	0.019	7.726	10.392
10886	8.779	0.018	7.733	10.322
12086	8.780	0.017	7.696	10.701
13286	8.781	0.016	7.710	10.561
14486	8.781	0.016	7.657	11.088
16286	8.781	0.015	7.662	11.033
18086	8.782	0.015	7.668	10.976
19886	8.782	0.015	7.694	10.720
21686	8.782	0.014	7.669	10.966

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		8.77	0	0		12.5	0
86	4.99	4.69	8.24	8.26	0.32	0.35	7.19	7.46	0.37
176	4.75	4.54	8.21	8.24	0.83	0.71	6.92	7.25	0.94
266	4.55	4.40	8.19	8.22	1.23	1.06	6.72	7.04	1.40
356	4.35	4.27	8.17	8.20	1.57	1.39	6.58	6.84	1.79
446	4.15	4.13	8.15	8.18	2.04	1.72	6.32	6.65	2.33
536	3.96	4.01	8.13	8.16	2.40	2.04	6.15	6.46	2.73
626	3.77	3.88	8.11	8.14	2.79	2.34	5.94	6.27	3.18
716	3.59	3.77	8.09	8.13	3.21	2.64	5.70	6.10	3.66
806	3.43	3.65	8.08	8.11	3.48	2.93	5.59	5.92	3.97
896	3.28	3.54	8.05	8.09	3.84	3.20	5.38	5.75	4.38
986	3.13	3.43	8.05	8.07	4.08	3.48	5.29	5.59	4.65
1076	2.99	3.33	8.03	8.06	4.35	3.74	5.16	5.43	4.96
1166	2.88	3.23	8.01	8.04	4.68	3.99	4.94	5.28	5.33
1256	2.74	3.13	8.01	8.03	4.86	4.24	4.90	5.13	5.55
1346	2.62	3.04	7.99	8.01	5.10	4.48	4.78	4.99	5.82
1436	2.51	2.95	7.98	8.00	5.40	4.71	4.60	4.84	6.16
1526	2.39	2.86	7.97	7.99	5.56	4.93	4.54	4.71	6.34
1616	2.29	2.77	7.96	7.97	5.81	5.15	4.39	4.57	6.63
1706	2.19	2.69	7.94	7.96	6.10	5.36	4.20	4.45	6.96
1796	2.11	2.61	7.95	7.95	6.05	5.57	4.34	4.32	6.90
1886	2.21	2.53	7.89	7.94	6.52	5.77	3.76	4.20	7.44
1976	1.93	2.46	7.91	7.92	6.65	5.96	3.91	4.08	7.59
2066	1.85	2.39	7.90	7.91	6.82	6.15	3.83	3.97	7.78
2156	1.77	2.32	7.89	7.90	7.02	6.33	3.71	3.85	8.01
2246	1.71	2.25	7.88	7.89	7.16	6.51	3.64	3.75	8.16
2666	1.42	1.96	7.86	7.84	7.64	7.27	3.44	3.28	8.72
3086	1.20	1.70	7.82	7.80	8.22	7.93	3.08	2.87	9.38
3506	1.02	1.48	7.81	7.77	8.52	8.50	2.97	2.51	9.72

3926	0.88	1.29	7.81	7.74	8.70	9.01	2.92	2.20	9.93
4346	0.76	1.13	7.77	7.71	9.22	9.45	2.51	1.92	10.52
4766	0.69	0.98	7.77	7.68	9.25	9.83	2.56	1.68	10.55
5186	0.61	0.86	7.75	7.66	9.51	10.2	2.38	1.47	10.85
5606	0.56	0.75	7.72	7.64	9.86	10.5	2.09	1.29	11.24
6026	0.51	0.65	7.74	7.63	9.73	10.7	2.26	1.13	11.11
6446	0.47	0.57	7.74	7.61	9.80	10.9	2.23	0.98	11.18
6866	0.44	0.50	7.74	7.60	9.86	11.1	2.19	0.86	11.25
7286	0.42	0.43	7.70	7.59	10.27	11.3	1.81	0.75	11.72
8486	0.37	0.29	7.69	7.57	10.42	11.7	1.71	0.50	11.88
9686	0.34	0.19	7.69	7.55	10.39	12.0	1.76	0.34	11.86
10886	0.32	0.13	7.70	7.54	10.32	12.2	1.86	0.22	11.77
12086	0.31	0.08	7.67	7.53	10.70	12.3	1.49	0.14	12.21
13286	0.29	0.05	7.68	7.52	10.56	12.4	1.65	0.09	12.05
14486	0.28	0.03	7.63	7.52	11.09	12.4	1.13	0.06	12.65
16286	0.28	0.02	7.64	7.51	11.03	12.4	1.19	0.03	12.59
18086	0.27	0.01	7.64	7.50	10.98	12.5	1.26	0.03	12.52
19886	0.27	0.01	7.67	7.50	10.72	12.5	1.51	0.02	12.23
21686	0.26	0.009	7.64	7.49	10.97	12.5	1.27	0.02	12.51



$k_2 = 1.13 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

5. Wirt/Gast 1:9.0

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

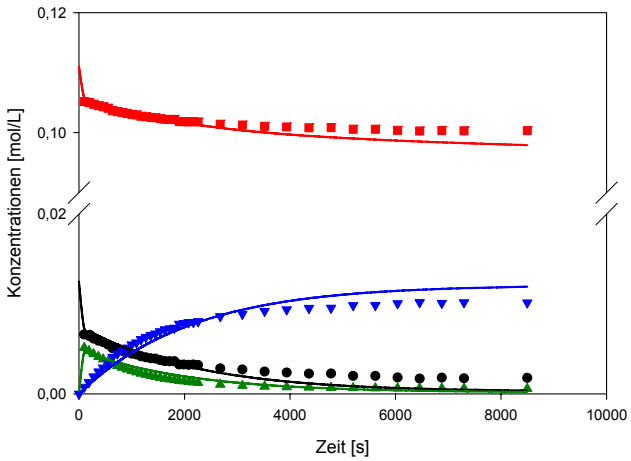
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
9.25 mg	6.96 mg	133.87 mg	0.8 mL	0.0124 mol/L	0.111 mol/L	1.1789 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2} M	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3} M
0			11.107	0
98	8.601	0.195	11.030	0.770
188	8.614	0.182	10.979	1.283
278	8.626	0.170	10.915	1.924
368	8.637	0.160	10.861	2.466
458	8.647	0.149	10.816	2.908
548	8.657	0.140	10.764	3.429
638	8.665	0.131	10.698	4.094
728	8.674	0.123	10.661	4.466
818	8.681	0.116	10.628	4.795
908	8.688	0.108	10.596	5.113

998	8.694	0.102	10.560	5.474
1088	8.700	0.096	10.536	5.707
1178	8.706	0.091	10.500	6.067
1268	8.711	0.086	10.477	6.303
1358	8.716	0.081	10.455	6.525
1448	8.720	0.077	10.439	6.680
1538	8.724	0.073	10.412	6.952
1628	8.728	0.069	10.391	7.160
1718	8.731	0.066	10.382	7.255
1808	8.734	0.063	10.374	7.336
1898	8.737	0.060	10.329	7.778
1988	8.740	0.057	10.322	7.853
2078	8.742	0.055	10.312	7.950
2168	8.744	0.052	10.310	7.967
2258	8.746	0.050	10.301	8.059
2678	8.754	0.043	10.244	8.628
3098	8.759	0.038	10.220	8.871
3518	8.763	0.034	10.187	9.206
3938	8.765	0.032	10.170	9.374
4358	8.767	0.030	10.153	9.537
4778	8.768	0.029	10.152	9.555
5198	8.769	0.028	10.123	9.839
5618	8.770	0.027	10.121	9.857
6038	8.770	0.026	10.101	10.062
6458	8.771	0.026	10.089	10.184
6878	8.771	0.025	10.097	10.097
7298	8.772	0.025	10.090	10.166
8498	8.772	0.024	10.093	10.143

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		11.11	0	0		12.4	0
98	5.13	4.68	10.52	10.58	0.77	0.55	6.60	7.27	0.69
188	4.77	4.49	10.50	10.55	1.28	1.03	6.45	6.98	1.15
278	4.43	4.30	10.47	10.53	1.92	1.50	6.15	6.71	1.73
368	4.13	4.12	10.45	10.50	2.47	1.94	5.91	6.44	2.22
458	3.85	3.95	10.43	10.47	2.91	2.37	5.75	6.19	2.62
548	3.58	3.78	10.41	10.45	3.43	2.77	5.49	5.94	3.09
638	3.34	3.63	10.36	10.43	4.09	3.16	5.06	5.71	3.69
728	3.12	3.48	10.35	10.40	4.47	3.54	4.91	5.49	4.02
818	2.93	3.33	10.34	10.38	4.80	3.89	4.78	5.27	4.32
908	2.74	3.20	10.32	10.36	5.11	4.24	4.65	5.07	4.60
998	2.57	3.07	10.30	10.34	5.47	4.57	4.46	4.89	4.93
1088	2.41	2.94	10.30	10.32	5.71	4.88	4.38	4.68	5.14
1178	2.27	2.82	10.27	10.30	6.07	5.18	4.17	4.50	5.46
1268	2.14	2.71	10.26	10.29	6.30	5.47	4.06	4.32	5.67
1358	2.01	2.60	10.25	10.27	6.53	5.75	3.96	4.15	5.87
1448	1.90	2.49	10.25	10.25	6.68	6.02	3.92	3.99	6.01
1538	1.80	2.39	10.23	10.24	6.95	6.27	3.75	3.84	6.26
1628	1.71	2.29	10.22	10.22	7.16	6.52	3.64	3.69	6.45
1718	1.62	2.20	10.22	10.21	7.26	6.75	3.62	3.54	6.53
1808	1.55	2.11	10.22	10.19	7.34	6.98	3.62	3.41	6.60
1898	1.47	2.03	10.18	10.18	7.78	7.20	3.26	3.27	7.00
1988	1.40	1.95	10.18	10.16	7.85	7.40	3.25	3.15	7.07
2078	1.34	1.87	10.18	10.15	7.95	7.60	3.21	3.03	7.16
2168	1.29	1.80	10.18	10.14	7.97	7.79	3.25	2.91	7.17
2258	1.23	1.73	10.18	10.13	8.06	7.98	3.21	2.80	7.26
2678	1.04	1.43	10.14	10.08	8.63	8.73	2.83	2.33	7.77
3098	0.92	1.19	10.13	10.04	8.87	9.36	2.71	1.95	7.99
3518	0.82	1.00	10.10	10.00	9.21	9.87	2.47	1.63	8.29
3938	0.77	0.84	10.09	9.97	9.37	10.3	2.36	1.38	8.44

4358	0.72	0.71	10.08	9.95	9.54	10.6	2.24	1.16	8.59
4778	0.69	0.60	10.08	9.92	9.56	10.9	2.25	0.99	8.60
5198	0.67	0.51	10.06	9.90	9.84	11.1	2.00	0.85	8.86
5618	0.65	0.45	10.06	9.88	9.86	11.3	2.00	0.74	8.87
6038	0.63	0.39	10.04	9.87	10.06	11.5	1.81	0.65	9.06
6458	0.62	0.34	10.03	9.85	10.18	11.6	1.70	0.57	9.17
6878	0.61	0.31	10.04	9.84	10.10	11.7	1.79	0.51	9.09
7298	0.60	0.28	10.03	9.82	10.17	11.8	1.74	0.46	9.15
8498	0.58	0.22	10.04	9.79	10.14	11.9	1.78	0.36	9.13



$k_2 = 0.983 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

6. Wirt/Gast 1:9.6

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
10.10 mg	7.06 mg	19.49 mg	0.8 mL	0.0126 mol/L	0.121 mol/L	0.1716 mol/L

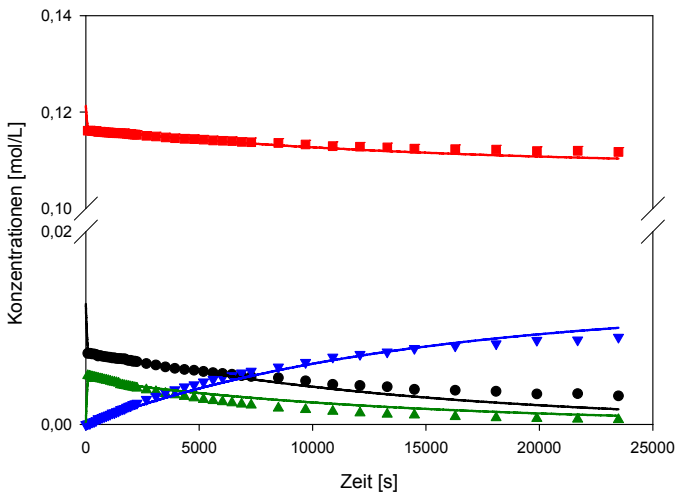
Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			12.28	0
91	8.621	0.176	12.11	0.065
181	8.623	0.174	12.11	0.107
271	8.625	0.172	12.104	0.242
361	8.626	0.170	12.099	0.288
451	8.628	0.169	12.088	0.403
541	8.629	0.167	12.067	0.608
631	8.632	0.165	12.065	0.624
721	8.633	0.164	12.055	0.732
811	8.635	0.162	12.046	0.822
901	8.636	0.160	12.037	0.907

991	8.638	0.159	12.029	0.985
1081	8.640	0.156	12.022	1.057
1171	8.642	0.155	12.009	1.188
1261	8.643	0.153	12.006	1.219
1351	8.645	0.151	11.994	1.333
1441	8.647	0.150	11.989	1.392
1531	8.652	0.145	11.973	1.543
1621	8.653	0.144	11.966	1.615
1711	8.655	0.142	11.962	1.658
1801	8.656	0.141	11.948	1.802
1891	8.657	0.139	11.938	1.902
1981	8.659	0.137	11.933	1.948
2071	8.660	0.136	11.920	2.073
2161	8.662	0.134	11.914	2.142
2251	8.663	0.133	11.907	2.211
2671	8.670	0.127	11.868	2.599
3091	8.676	0.121	11.835	2.929
3511	8.682	0.114	11.796	3.317
3931	8.687	0.110	11.767	3.612
4351	8.692	0.104	11.738	3.895
4771	8.698	0.099	11.716	4.121
5191	8.704	0.093	11.686	4.422
5611	8.708	0.089	11.661	4.668
6031	8.711	0.085	11.642	4.856
6451	8.716	0.081	11.621	5.066
6871	8.720	0.076	11.593	5.350
7291	8.724	0.073	11.575	5.525
8491	8.735	0.062	11.531	5.972
9691	8.740	0.056	11.484	6.438
10891	8.747	0.050	11.428	7.001
12091	8.752	0.044	11.401	7.270
13291	8.757	0.039	11.375	7.527
14491	8.760	0.036	11.339	7.887
16291	8.766	0.030	11.312	8.155
18091	8.770	0.026	11.291	8.368

19891	8.774	0.023	11.254	8.733
21691	8.776	0.021	11.251	8.766
23491	8.778	0.018	11.223	9.048

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		12.13	0	0		12.6	0
91	5.07	4.67	11.61	11.65	0.07	0.08	7.37	7.74	0.05
181	5.02	4.64	11.62	11.65	0.11	0.16	7.38	7.69	0.09
271	4.95	4.61	11.61	11.64	0.24	0.24	7.31	7.65	0.20
361	4.91	4.58	11.61	11.64	0.29	0.32	7.31	7.60	0.24
451	4.86	4.55	11.60	11.63	0.40	0.40	7.24	7.55	0.33
541	4.80	4.52	11.59	11.63	0.61	0.48	7.09	7.50	0.50
631	4.74	4.49	11.59	11.62	0.62	0.55	7.14	7.45	0.51
721	4.69	4.46	11.59	11.62	0.73	0.63	7.07	7.41	0.60
811	4.64	4.43	11.58	11.61	0.82	0.71	7.04	7.36	0.68
901	4.59	4.40	11.58	11.61	0.91	7.84	7.00	7.31	0.75
991	4.54	4.37	11.58	11.60	0.99	8.59	6.97	7.27	0.81
1081	4.48	4.34	11.57	11.60	1.06	0.93	6.96	7.22	0.87
1171	4.42	4.31	11.57	11.60	1.19	1.01	6.89	7.18	0.98
1261	4.38	4.29	11.57	11.59	1.22	1.08	6.90	7.13	1.00
1351	4.32	4.26	11.56	11.59	1.33	1.16	6.84	7.09	1.10
1441	4.28	4.23	11.56	11.58	1.39	1.23	6.83	7.04	1.15
1531	4.13	4.20	11.56	11.58	1.54	1.30	6.83	7.00	1.27
1621	4.09	4.17	11.56	11.57	1.61	1.37	6.80	6.96	1.33
1711	4.04	4.14	11.56	11.57	1.66	1.44	6.80	6.91	1.37
1801	4.01	4.12	11.55	11.56	1.80	1.51	6.69	6.87	1.49
1891	3.96	4.09	11.54	11.56	1.90	1.58	6.64	6.83	1.57
1981	3.90	4.06	11.54	11.56	1.95	1.65	6.65	6.78	1.61
2071	3.87	4.04	11.53	11.55	2.07	1.72	6.56	6.74	1.71
2161	3.81	4.01	11.53	11.55	2.14	1.79	6.55	6.70	1.77

2251	3.78	3.98	11.53	11.54	2.21	1.86	6.51	6.66	1.82
2671	3.58	3.86	11.51	11.52	2.60	2.17	6.32	6.47	2.14
3091	3.41	3.75	11.49	11.51	2.93	2.47	6.16	6.28	2.41
3511	3.21	3.63	11.48	11.49	3.32	2.77	5.97	6.10	2.74
3931	3.07	3.52	11.46	11.47	3.61	3.05	5.81	5.93	2.98
4351	2.92	3.42	11.45	11.45	3.90	3.33	5.69	5.76	3.21
4771	2.76	3.32	11.44	11.44	4.12	3.59	5.62	5.59	3.40
5191	2.59	3.22	11.43	11.42	4.42	3.85	5.49	5.43	3.65
5611	2.47	3.12	11.41	11.41	4.67	4.10	5.36	5.28	3.85
6031	2.37	3.03	11.41	11.39	4.86	4.34	5.28	5.13	4.00
6451	2.24	2.94	11.40	11.38	5.07	4.58	5.20	4.98	4.18
6871	2.11	2.85	11.38	11.36	5.35	4.81	5.04	4.84	4.41
7291	2.01	2.77	11.37	11.35	5.52	5.03	4.96	4.71	4.56
8491	1.69	2.54	11.36	11.31	5.97	5.62	4.83	4.34	4.92
9691	1.55	2.34	11.33	11.28	6.44	6.17	4.52	4.00	5.31
10891	1.35	2.15	11.29	11.25	7.00	6.67	4.15	3.69	5.77
12091	1.20	1.98	11.28	11.22	7.27	7.13	4.03	3.40	5.99
13291	1.07	1.82	11.27	11.19	7.53	7.55	3.91	3.13	6.21
14491	0.98	1.67	11.24	11.17	7.89	7.94	3.64	2.89	6.50
16291	0.81	1.48	11.23	11.13	8.15	8.46	3.53	2.56	6.72
18091	0.70	1.31	11.22	11.10	8.37	8.93	3.43	2.27	6.90
19891	0.62	1.15	11.19	11.08	8.73	9.34	3.15	2.01	7.20
21691	0.55	1.02	11.20	11.06	8.77	9.70	3.18	1.78	7.23
23491	0.49	0.90	11.17	11.04	9.05	10.0	2.96	1.58	7.46



$k_2 = 1.11 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

7. Wirt/Gast 1:9.6

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

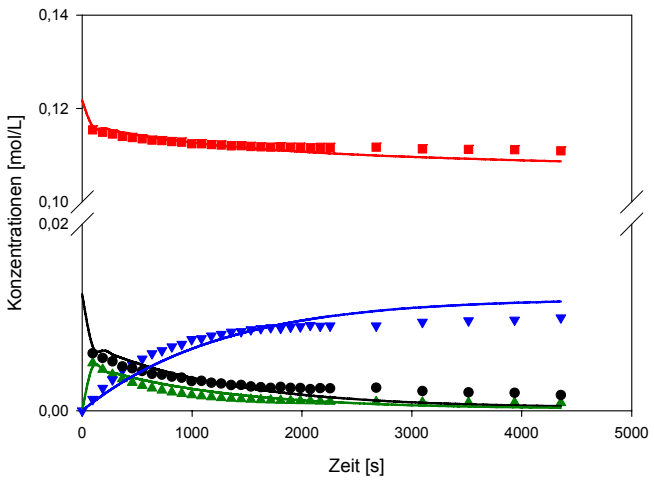
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
10.14 mg	7.00 mg	283.88 mg	0.8 mL	0.0125 mol/L	0.122 mol/L	2.500 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			12.176	0
96	8.618	0.178	12.053	1.232
186	8.641	0.156	11.934	2.419
276	8.659	0.137	11.842	3.337
366	8.674	0.122	11.742	4.336
456	8.688	0.109	11.682	4.939
546	8.699	0.098	11.620	5.556
636	8.708	0.088	11.563	6.126
726	8.717	0.080	11.531	6.452
816	8.724	0.073	11.490	6.860
906	8.729	0.067	11.463	7.131
996	8.734	0.062	11.412	7.641
1086	8.739	0.058	11.402	7.734
1176	8.742	0.054	11.373	8.023

1266	8.745	0.051	11.356	8.195
1356	8.747	0.049	11.333	8.430
1446	8.750	0.047	11.327	8.489
1536	8.751	0.045	11.306	8.694
1626	8.753	0.043	11.295	8.809
1716	8.754	0.042	11.283	8.924
1806	8.756	0.041	11.290	8.857
1896	8.757	0.040	11.278	8.979
1986	8.757	0.039	11.274	9.022
2076	8.758	0.039	11.260	9.158
2166	8.759	0.038	11.268	9.079
2256	8.759	0.037	11.266	9.100
2676	8.761	0.035	11.266	9.099
3096	8.763	0.034	11.227	9.491
3516	8.764	0.033	11.211	9.650
3936	8.764	0.033	11.203	9.725
4356	8.764	0.032	11.179	9.968

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		12.18	0	0		12.5	0
96	5.12	4.72	11.54	11.61	1.23	0.89	6.15	6.89	1.01
186	4.43	4.40	11.49	11.57	2.42	1.66	5.66	6.44	1.99
276	3.88	4.10	11.45	11.53	3.34	2.38	5.29	6.02	2.74
366	3.42	3.82	11.40	11.49	4.34	3.05	4.75	5.63	3.56
456	3.02	3.56	11.38	11.45	4.94	3.68	4.54	5.26	4.06
546	2.70	3.32	11.35	11.41	5.56	4.26	4.24	4.92	4.56
636	2.43	3.09	11.32	11.38	6.13	4.80	3.95	4.60	5.03
726	2.19	2.89	11.31	11.35	6.45	5.31	3.86	4.31	5.30
816	1.99	2.69	11.29	11.32	6.86	5.78	3.65	4.03	5.63
906	1.83	2.51	11.28	11.30	7.13	6.22	3.54	3.77	5.86

996	1.70	2.35	11.24	11.27	7.64	6.63	3.16	3.53	6.28
1086	1.57	2.19	11.25	11.25	7.73	7.01	3.19	3.30	6.35
1176	1.47	2.05	11.23	11.22	8.02	7.36	3.00	3.09	6.59
1266	1.39	1.91	11.22	11.20	8.19	7.69	2.92	2.89	6.73
1356	1.33	1.79	11.20	11.18	8.43	8.00	2.74	2.71	6.92
1446	1.26	1.67	11.20	11.17	8.49	8.29	2.75	2.54	6.97
1536	1.22	1.57	11.19	11.15	8.69	8.56	2.59	2.38	7.14
1626	1.17	1.47	11.18	11.13	8.81	8.81	2.52	2.23	7.24
1716	1.13	1.37	11.17	11.12	8.92	9.04	2.44	2.09	7.33
1806	1.10	1.29	11.18	11.10	8.86	9.25	2.55	1.96	7.27
1896	1.07	1.20	11.17	11.09	8.98	9.46	2.45	1.84	7.37
1986	1.06	1.13	11.17	11.07	9.02	9.64	2.42	1.73	7.41
2076	1.04	1.06	11.16	11.06	9.16	9.82	2.30	1.62	7.52
2166	1.01	1.00	11.17	11.05	9.08	10.0	2.41	1.53	7.46
2256	1.00	0.94	11.17	11.04	9.10	10.1	2.40	1.44	7.47
2676	0.95	0.71	11.17	10.99	9.10	10.7	2.45	1.10	7.47
3096	0.90	0.55	11.14	10.95	9.49	11.1	2.10	0.86	7.80
3516	0.88	0.44	11.12	10.92	9.65	11.4	1.97	0.69	7.93
3936	0.87	0.37	11.12	10.89	9.72	11.6	1.91	0.57	7.99
4356	0.86	0.31	11.09	10.87	9.97	11.7	1.67	0.48	8.19



$k_2 = 1.542 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

8. Wirt/Gast 1:3.5

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

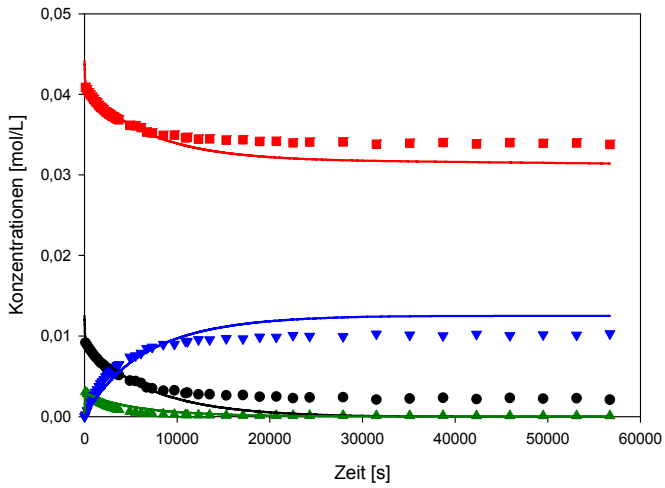
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
3.68 mg	7.00 mg	95.54 mg	0.8 mL	0.0125 mol/L	0.0442 mol/L	0.8414 mol/L

Zeit	δ_{obs} (S)	$\Delta\delta_{obs}$ (S)	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			4.419	0
99	8.501	0.295	4.396	0.231
279	8.519	0.278	4.345	0.740
459	8.534	0.263	4.289	1.301
639	8.549	0.248	4.242	1.769
819	8.562	0.235	4.198	2.208
999	8.575	0.222	4.156	2.631
1179	8.588	0.209	4.113	3.056
1359	8.598	0.198	4.084	3.350
1539	8.610	0.187	4.041	3.776
1719	8.620	0.177	4.008	4.108

1899	8.629	0.167	3.984	4.346
2079	8.638	0.158	3.958	4.611
2259	8.647	0.150	3.923	4.957
2439	8.655	0.141	3.902	5.168
2619	8.662	0.134	3.880	5.392
2799	8.670	0.126	3.857	5.614
2979	8.676	0.120	3.838	5.809
3159	8.682	0.115	3.825	5.942
3339	8.688	0.109	3.801	6.180
3519	8.694	0.102	3.784	6.352
3699	8.699	0.098	3.771	6.474
4899	8.724	0.073	3.679	7.399
5499	8.737	0.060	3.662	7.573
6099	8.744	0.052	3.631	7.875
6699	8.749	0.047	3.571	8.477
7299	8.755	0.042	3.555	8.636
8499	8.761	0.035	3.520	8.983
9699	8.766	0.030	3.519	8.994
10899	8.770	0.027	3.481	9.374
11099	8.772	0.024	3.487	9.320
12299	8.774	0.023	3.463	9.555
13499	8.775	0.021	3.464	9.547
15299	8.778	0.019	3.448	9.708
17099	8.778	0.019	3.452	9.673
18899	8.779	0.017	3.430	9.892
20699	8.780	0.017	3.432	9.873
22499	8.781	0.016	3.411	10.082
24299	8.781	0.016	3.420	9.988
27899	8.781	0.016	3.423	9.960
31499	8.782	0.014	3.392	10.268

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		4.42	0	0		12.5	0
99	3.09	2.92	4.09	4.11	0.23	0.20	9.18	9.38	0.52
279	2.87	2.82	4.06	4.08	0.74	0.56	8.89	9.12	1.68
459	2.68	2.73	4.02	4.05	1.30	0.90	8.52	8.87	2.94
639	2.50	2.64	3.99	4.03	1.77	1.24	8.23	8.63	4.00
819	2.35	2.55	3.96	4.01	2.21	1.56	7.94	8.39	5.00
999	2.20	2.47	3.94	3.98	2.63	1.87	7.67	8.16	5.95
1179	2.04	2.39	3.91	03.96	3.06	2.17	7.40	7.94	6.92
1359	1.93	2.31	3.89	3.94	3.35	2.46	7.22	7.73	7.58
1539	1.80	2.24	3.86	3.92	3.78	2.74	6.93	7.52	8.55
1719	1.69	2.17	3.84	3.90	4.11	3.02	6.71	7.32	9.30
1899	1.59	2.10	3.83	3.88	4.35	3.28	6.57	7.12	9.84
2079	1.49	2.03	3.81	3.86	4.61	3.54	6.40	6.93	10.43
2259	1.40	1.97	3.78	3.84	4.96	3.78	6.14	6.75	11.22
2439	1.31	1.91	3.77	3.82	5.17	4.02	6.02	6.57	11.69
2619	1.24	1.85	3.76	3.81	5.39	4.26	5.87	6.40	12.20
2799	1.16	1.79	3.74	3.79	5.61	4.48	5.73	6.23	12.70
2979	1.10	1.74	3.73	3.77	5.81	4.70	5.59	6.06	13.15
3159	1.05	1.68	3.72	3.76	5.94	4.91	5.51	5.90	13.45
3339	0.99	1.63	3.70	3.74	6.18	5.12	5.33	5.75	13.99
3519	0.92	1.58	3.69	3.73	6.35	5.32	5.23	5.60	14.38
3699	0.88	1.54	3.68	3.71	6.47	5.51	5.15	5.45	14.65
4899	0.64	1.39	3.62	3.67	7.40	6.12	5.03	5.00	16.74
5499	0.52	1.26	3.61	3.63	7.57	6.66	4.46	4.58	17.14
6099	0.45	1.14	3.59	3.59	7.88	7.16	4.41	4.20	17.82
6699	0.40	1.04	3.53	3.55	8.48	7.61	4.17	3.85	19.18
7299	0.36	0.94	3.52	3.52	8.64	8.02	3.62	3.53	19.54
8499	0.30	0.86	3.49	3.49	8.98	8.40	3.51	3.24	20.33
9699	0.25	0.71	3.49	3.44	8.99	9.05	3.22	2.74	20.35
10899	0.22	0.60	3.46	3.40	9.37	9.59	3.25	2.31	21.21

11099	0.20	0.50	3.47	3.36	9.32	10.1	2.90	1.95	21.09
12299	0.19	0.48	3.45	3.36	9.55	10.1	2.98	1.90	21.62
13499	0.18	0.40	3.45	3.33	9.55	10.5	2.76	1.60	21.60
15299	0.15	0.34	3.43	3.30	9.71	10.8	2.78	1.35	21.97
17099	0.15	0.26	3.44	3.27	9.67	11.2	2.64	1.05	21.89
18899	0.14	0.20	3.42	3.25	9.89	11.5	2.67	0.81	22.39
20699	0.14	0.15	3.42	3.23	9.87	11.7	2.47	0.62	22.34
22499	0.13	0.12	3.40	3.22	10.08	11.9	2.49	0.48	22.81
24299	0.13	0.09	3.41	3.20	9.99	12.0	2.29	0.36	22.60
27899	0.13	0.06	3.41	3.19	9.96	12.2	2.38	0.27	22.54
31499	0.12	0.04	3.38	3.18	10.27	12.3	2.41	0.15	23.24



$k_2 = 0.814 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

9. Wirt/Gast 0.9:1 Zweiphasengemisch

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol)
[S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

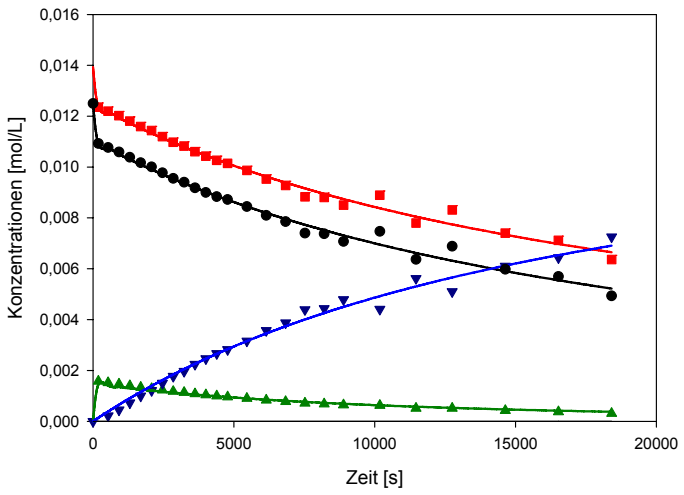
m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
1.16 mg	6.99 mg	60.61 mg	0.8 mL + 0.8 mL D_2O	0.0125 mol/L	0.0139 mol/L	0.5338 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			1.393	0
190	8.321	0.476	1.393	0
533	8.331	0.465	1.372	0.214
919	8.342	0.455	1.348	0.448
1305	8.353	0.444	1.320	0.724
1691	8.362	0.434	1.293	0.996
2077	8.372	0.425	1.272	1.208
2463	8.380	0.416	1.243	1.500
2849	8.390	0.407	1.215	1.774
3235	8.398	0.398	1.196	1.965
3621	8.408	0.388	1.169	2.241

4007	8.416	0.381	1.147	2.461
4393	8.426	0.371	1.126	2.669
4779	8.433	0.364	1.111	2.821
5465	8.446	0.351	1.077	3.158
6151	8.459	0.338	1.036	3.569
6837	8.472	0.325	1.006	3.873
7523	8.484	0.313	0.954	4.390
8209	8.493	0.303	0.949	4.437
8895	8.502	0.295	0.914	4.786
10181	8.521	0.276	0.952	4.408
11467	8.536	0.260	0.831	5.619
12753	8.552	0.244	0.883	5.103
14639	8.570	0.226	0.783	6.103
16525	8.587	0.209	0.750	6.434
18411	8.602	0.195	0.667	7.256

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		1.39	0	0	12.5	12.5	0
190	1.578	1.45	1.24	1.23	0	0.14	10.9	10.9	0
533	1.52	1.40	1.22	1.21	0.21	0.38	10.7	10.8	1.53
919	1.46	1.35	1.20	1.19	0.45	0.65	10.5	10.6	3.22
1305	1.40	1.30	1.18	1.17	0.72	0.91	10.3	10.4	5.20
1691	1.33	1.25	1.16	1.15	1.00	1.15	10.1	10.2	7.15
2077	1.29	1.21	1.14	1.13	1.21	1.39	9.90	10.0	8.67
2463	1.23	1.17	1.12	1.11	1.50	1.62	9.71	9.77	10.77
2849	1.18	1.13	1.10	1.10	1.77	1.84	9.53	9.55	12.74
3235	1.14	1.09	1.08	1.08	1.96	2.05	9.36	9.40	14.11
3621	1.08	1.05	1.06	1.06	2.24	2.26	9.19	9.18	16.09
4007	1.04	1.02	1.04	1.05	2.46	2.46	9.02	9.00	17.67
4393	0.99	0.98	1.03	1.03	2.67	2.65	8.86	8.84	19.16
4779	0.96	0.95	1.01	1.01	2.82	2.84	8.71	8.72	20.25
5465	0.90	0.90	0.99	0.99	3.16	3.16	8.45	8.44	22.67

6151	0.83	0.85	0.95	0.96	3.57	3.45	8.20	8.10	25.63
6837	0.78	0.81	0.93	0.94	3.87	3.74	7.96	7.85	27.80
7523	0.71	0.76	0.88	0.92	4.39	4.00	7.73	7.40	31.52
8209	0.69	0.73	0.88	0.89	4.44	4.26	7.52	7.38	31.85
8895	0.64	0.69	0.85	0.87	4.79	4.50	7.31	7.07	34.36
10181	0.63	0.63	0.89	0.84	4.41	4.92	6.95	7.47	31.64
11467	0.52	0.57	0.78	0.80	5.62	5.30	6.62	6.37	40.34
12753	0.51	0.53	0.83	0.77	5.10	5.66	6.31	6.88	36.64
14639	0.42	0.46	0.74	0.73	6.10	6.12	5.91	5.98	43.81
16525	0.37	0.42	0.71	0.70	6.43	6.54	5.55	5.69	46.19
18411	0.31	0.37	0.64	0.66	7.26	6.91	5.22	4.93	52.09



$k_2 = 0.934 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

10. Reaktion von Pyridin **41** mit Methyliodid **15**

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol)
[S]: Pyridin **41** (M: 79.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylpyridiniumiodid **16** (M: 233.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

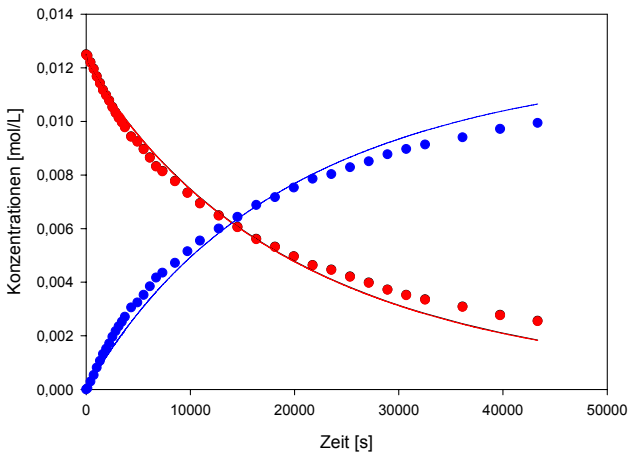
K_a (**41@8b**) = < 1 M^{-1} K_a (**16@8b**) > 55000 M^{-1}

m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
0.79 mg	7.02 mg	62.13 mg	0.8 mL	0.0125 mol/L	0.0125 mol/L	0.5471 mol/L

In dieser Auswertung entspricht [S], der freie Substratanteil, der direkt aus dem Spektrum erhaltenen Gesamtkonzentration des Substrates $[S]_t$, da das Pyridin innerhalb der NMR-Nachweisgrenzen nahezu vollständig in freier Form vorliegt. [RP], der komplexierte Anteil des Produktes, entspricht der aus den Spektren erhaltenen Gesamtkonzentration des Produktes $[P]_t$, da das Produkt vollständig in komplexierter Form vorliegt.

Zeit / s	[S] /10^{-3} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0	12.484	12.48	0	0	12.50	12.50	0.00
125	12.441	12.16	0.043	0.083	12.46	12.18	0.35
425	12.191	11.97	0.294	0.281	12.21	11.99	2.35
725	11.948	11.78	0.536	0.475	11.96	11.80	4.29
1025	11.672	11.60	0.812	0.665	11.69	11.62	6.51
1325	11.417	11.42	1.067	0.851	11.43	11.44	8.55
1625	11.165	11.25	1.319	1.033	11.18	11.26	10.57
1925	10.968	11.07	1.516	1.211	10.98	11.09	12.14

2225	10.771	10.90	1.714	1.387	10.79	10.92	13.73
2525	10.523	10.74	1.961	1.558	10.54	10.75	15.71
2825	10.311	10.58	2.174	1.726	10.33	10.59	17.41
3125	10.131	10.42	2.353	1.891	10.15	10.43	18.85
3425	9.960	10.26	2.524	2.053	9.976	10.28	20.22
3725	9.777	10.11	2.708	2.211	9.792	10.12	21.69
4325	9.428	9.809	3.056	2.520	9.444	9.824	24.48
4925	9.242	9.521	3.242	2.816	9.258	9.537	25.97
5525	8.956	9.244	3.528	3.102	8.972	9.260	28.26
6125	8.638	8.977	3.846	3.377	8.654	8.993	30.81
6725	8.315	8.719	4.169	3.642	8.331	8.735	33.40
7325	8.133	8.471	4.351	3.897	8.149	8.486	34.85
8525	7.763	7.999	4.721	4.381	7.779	8.015	37.82
9725	7.329	7.559	5.155	4.833	7.345	7.575	41.29
10925	6.935	7.147	5.550	5.254	6.950	7.163	44.45
12725	6.484	6.580	6.001	5.834	6.499	6.595	48.07
14525	6.047	6.065	6.437	6.360	6.063	6.080	51.56
16325	5.603	5.596	6.881	6.837	5.619	5.612	55.12
18125	5.309	5.169	7.175	7.272	5.325	5.185	57.47
19925	4.954	4.779	7.530	7.668	4.970	4.795	60.32
21725	4.627	4.423	7.857	8.030	4.643	4.439	62.94
23525	4.454	4.096	8.030	8.361	4.470	4.112	64.32
25325	4.197	3.796	8.287	8.664	4.213	3.812	66.38
27125	3.973	3.521	8.511	8.943	3.989	3.537	68.17
28925	3.712	3.267	8.772	9.200	3.728	3.283	70.27
30725	3.514	3.034	8.970	9.436	3.530	3.050	71.85
32525	3.346	2.818	9.139	9.653	3.361	2.834	73.20
36125	3.077	2.436	9.407	10.04	3.093	2.452	75.35
39725	2.765	2.109	9.719	10.37	2.781	2.125	77.85
43325	2.542	1.828	9.942	10.65	2.558	1.844	79.64



$k_2 = 1.56 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot
Produkt komplexiert (RP) : blau
Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

(Die schwarze und die rote Linie bzw. die Punkte verlaufen hier nahezu deckungsgleich!)

11. Wirt/Gast 1:1 Zweiphasenversuch

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.84 g/mol)
[S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

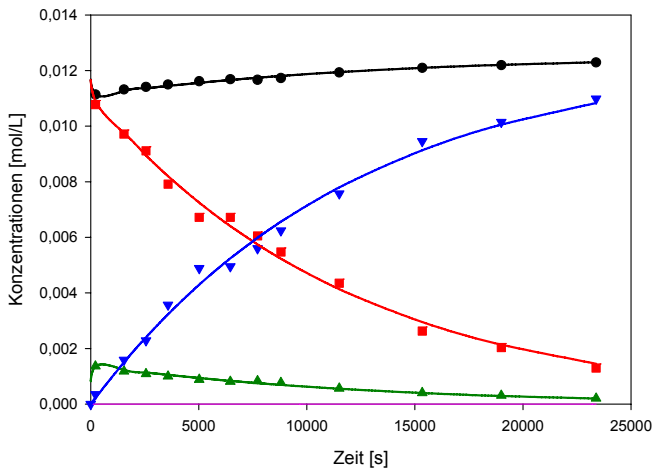
K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
1.04 mg	6.97 mg	50.91 mg	0.8 mL + 0.8 mL D_2O	0.0125 mol/L	0.0125 mol/L	0.4484 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2} M	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3} M
0			1.249	0
220	8.325	0.472	1.214	0.352
1540	8.342	0.455	1.090	1.591
2560	8.348	0.448	1.020	2.286
3580	8.325	0.472	0.892	3.572
5020	8.308	0.488	0.760	4.887
6460	8.343	0.454	0.754	4.953
7720	8.288	0.509	0.689	5.602
8800	8.278	0.519	0.625	6.241
11500	8.311	0.486	0.492	7.571
15340	8.236	0.560	0.304	9.452

19000	8.243	0.553	0.234	10.144
23380	8.217	0.580	0.150	10.984

Zeit / s	[RS] / 10^{-3} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[P] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0		0		1.25	0	0		12.5	0.00
220	1.36	1.36	1.08	1.09	0.35	0.23	11.14	11.1	2.81
1540	1.18	1.23	0.97	0.98	1.59	1.50	11.32	11.3	12.74
2560	1.09	1.14	0.91	0.89	2.29	2.40	11.41	11.4	18.30
3580	1.00	1.05	0.79	0.8.2	3.57	3.24	11.50	11.4	28.60
5020	0.88	0.94	0.67	0.72	4.89	4.30	11.62	11.6	39.13
6460	0.81	0.84	0.67	0.64	4.95	5.25	11.69	11.7	39.66
7720	0.83	0.76	0.61	0.57	5.60	5.99	11.67	11.7	44.86
8800	0.77	0.69	0.55	0.52	6.24	6.56	11.73	11.8	49.97
11500	0.57	0.55	0.44	0.41	7.57	7.80	11.93	11.9	60.63
15340	0.41	0.40	0.26	0.30	9.45	9.13	12.09	12.1	75.69
19000	0.31	0.29	0.20	0.21	10.1	10.1	12.19	12.2	81.23
23380	0.21	0.20	0.13	0.15	11.0	10.8	12.29	12.3	87.96



$k_2 = 1.665 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot
Substrat komplexiert (RS) : grün
Produkt frei (P) : blau
Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

12. Wirt/Gast 1:19 Zweiphasenversuch

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.92 g/mol) [S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

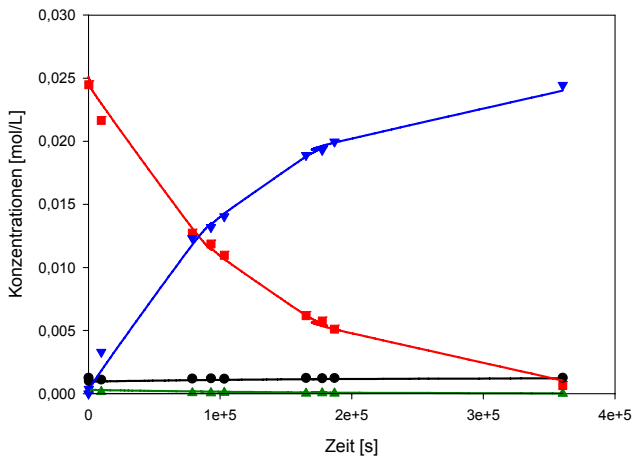
Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

m (Gast)	m (Wirt)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[MeI]
2.09 mg	0.71 mg	61.74 mg	0.8 mL + 0.8 mL D_2O	0.0013 mol/L	0.0251 mol/L	0.5400 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-2}	Produkt **16** $[P]_t$ /10^{-3}
0			2.510	0
300	8.754	0.043	2.474	0.360
9720	8.769	0.028	2.180	3.295
78900	8.778	0.018	1.278	12.319
93000	8.780	0.017	1.190	13.192
103200	8.766	0.031	1.105	14.043
165300	8.788	0.008	0.620	18.898
177600	8.770	0.027	0.580	19.301
186900	8.782	0.014	0.513	19.966
360300	8.766	0.031	0.064	24.453

Zeit / s	[RS] / 10^{-5} mol/L		[S] /10^{-2} mol/L		[P] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0	11.893	0	2.50	2.51	0	0	12.5	12.5	0
300	25.21	30.14	2.45	2.47	0.36	0.06	9.98	9.49	1.43
9720	14.54	28.47	2.17	2.30	3.30	1.82	11.05	9.64	13.13
78900	5.63	17.88	1.27	1.31	12.32	11.8	11.94	10.62	49.09
93000	4.68	16.11	1.19	1.16	13.19	13.3	12.03	10.79	52.57
103200	8.03	14.92	1.10	1.07	14.04	14.3	11.70	10.90	55.96
165300	1.25	9.09	0.62	0.6.2	18.90	18.8	12.38	11.44	75.30
177600	3.70	8.20	0.58	0.55	19.30	19.4	12.13	11.52	76.91
186900	1.76	7.58	0.51	0.51	19.97	19.9	12.32	11.58	79.56
360300	0.47	1.61	0.06	0.10	24.45	24.0	12.45	12.13	97.44



$k_2 = 1.15 \cdot 10^{-3}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : grün

Produkt frei (P) : blau

Pinzette frei (R) : schwarz

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

13. Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Methyliodid **15** ohne Pinzette **8b** im Zweiphasengemisch aus D_2O und $CDCl_3$ (1:1)

[S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[MeI]: Methyliodid **15** (M: 141.94 g/mol)
[P]: *N*-Methylcyanpyridin **16** (M: 258.06 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3/D_2O$ Temperatur: 25 °C

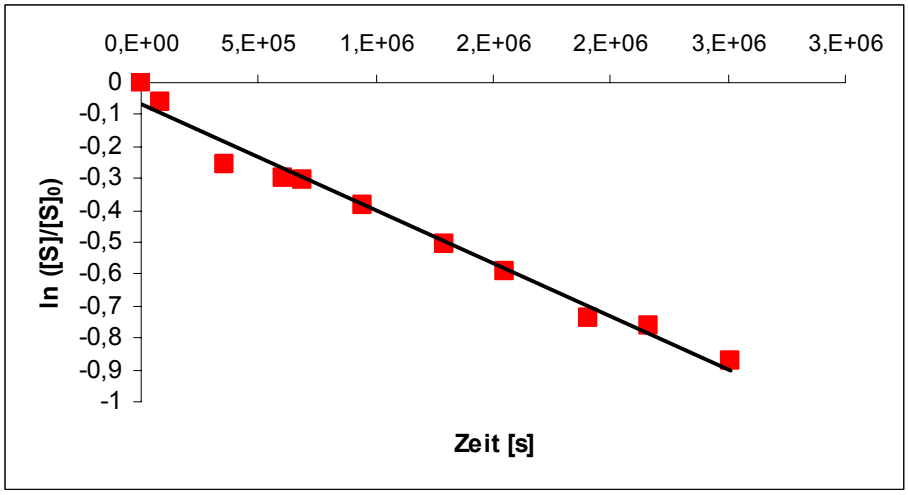
K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**16@8b**) = 55000 M^{-1}

m (Gast)	m (Cyclohexan)	m (MeI)	V ($CDCl_3$)	$[MeI]_0$	$[S]_0$
26.3 mg	10 µl	71 mg	5 mL + 5 mL D_2O	0.1 mol/L	0.05 mol/L

Die Konzentrationen des Cyanpyridins [S] in der D_2O bzw. $CDCl_3$-Phase wurde durch Integration gegen den Standard ermittelt. Da aber der Anteil in der Wasserphase unter 5% liegt konnte er für die Auswertung der Kinetik vernachlässigt werden.

Zeit [s]	[S]/ 10^{-2} mol/L ($CDCl_3$-Phase)	[S]/ 10^{-3} mol/L (D_2O-Phase)	ln ([S]/$[S]_0$)
0	4.80	2.00	0
79380	4.53	1.91	-0,0579
352980	3.71	1.36	-0,2573
601500	3.57	1.03	-0,2967
687240	3.54	0.79	-0,3040
947340	3.28	0.61	-0,3815
1296180	2.90	0.52	-0,5045
1549440	2.66	0.45	-0,5903

1902420	2.29	0.40	-0,7382
2160240	2.24	0.33	-0,7620
2510580	2.01	0.29	-0,8729



k' (pseudo 1. Ordnung) = $3.3 \cdot 10^{-7}\ s^{-1}$

k_2 (2. Ordnung) = $4.4 \cdot 10^{-7}\ M^{-1}s^{-1}$

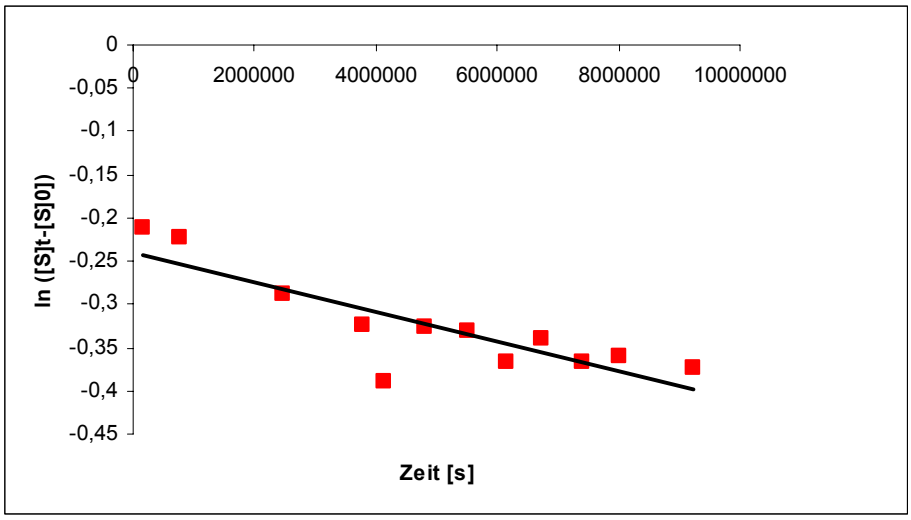
14. Reaktion von 4-Cyanpyridin **14** mit Bromphenylacetat **48** ohne Pinzette **8b** in $CDCl_3$

[S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[BrPhAc]: Bromphenylacetat **48** (M: 215.05 g/mol)

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

m (Gast)	m (**48**)	V ($CDCl_3$)	$[S]_0$	[**48**]
1.20 mg	26.90 mg	0.8 mL	0.156 mol/L	0.014 mol/L

Zeit [s]	$[S_1]/10^{-2}$ mol/L	LN ($[S_1]_t/[S_1]_0$)	Umsatz %
0	1.429	0	0
17160	1.290	-0.1018	9.68
85800	1.232	-0.1486	13.81
163500	1.156	-0.2120	19.10
769380	1.143	-0.2233	20.01
2482140	1.071	-0.2882	25.04
3792240	1.033	-0.3248	27.74
4132740	0.969	-0.3882	32.18
4820340	1.030	-0.3271	27.90
5507940	1.027	-0.3307	28.16
6141540	0.990	-0.3670	30.72
6730140	1.018	-0.3394	28.78
7418040	0.990	-0.3670	30.72
8026440	0.998	-0.3590	30.16
9223440	0.982	-0.3746	31.24



$k' = 1.7 \cdot 10^{-8} \Rightarrow k = 1.09 \cdot 10^{-7}$

15. Reaktion vom 4-Cyanpyridin **14** mit Bromphenylacetat **48** Wirt/Gast 1.2:1

[R]: Diacetatpinzette **8b** (M: 700.84 g/mol)
[S]: 4-Cyanpyridin **14** (M: 104.1 g/mol)
[BrPhAc]: Bromphenylacetat **48** (M: 215.05 g/mol)

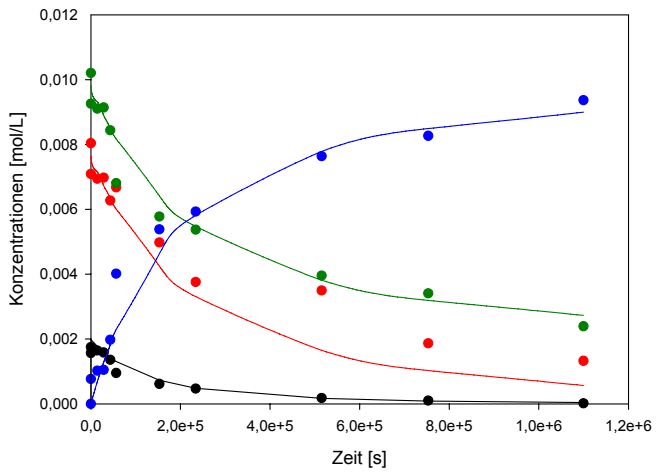
Lösungsmittel: $CDCl_3$ Temperatur: 25 °C

K_a (**14@8b**) = 18 M^{-1} K_a (**48@8b**) = > 55000 M^{-1}

m (Gast)	m (Wirt)	m (**48**)	V ($CDCl_3$)	$[R]_0$	$[S]_0$	[**48**]
1.00 mg	8.25 mg	38.80 mg	1.0 mL	0.0118 mol/L	0.0096 mol/L	0.1804 mol/L

Zeit / s	δ_{obs} (S) / ppm	$\Delta\delta_{obs}$ (S) / ppm	Substrat **14** $[S]_t$ / 10^{-3} M	Produkt **49** $[P]_t$ /10^{-3} M
0	8.112	0.685	9.606	0
180	7.966	0.831	8.839	0.767
14400	7.992	0.805	8.585	1.021
28800	8.020	0.777	8.559	1.047
43200	8.049	0.748	7.628	1.978
56640	8.083	0.713	5.591	4.015
153060	8.186	0.610	4.226	5.380
234300	8.260	0.536	3.676	5.930
515460	8.414	0.383	1.969	7.637
753480	8.482	0.314	1.341	8.265
1099560	8.549	0.247	0.243	9.363

Zeit / s	[RS] /10^{-3} mol/L		[S] /10^{-3} mol/L		[RP] / 10^{-3} mol/L		[R] / 10^{-3} mol/L		Umsatz %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0	1.567	0	8.040	9.606	0	0	10.204	11.770	0.00
180	1.748	1.983	7.091	7.614	0.767	0.090	9.255	9.778	7.99
14400	1.645	1.774	6.940	7.150	1.021	6.824	9.104	9.314	10.63
28800	1.583	1.591	6.976	6.723	1.047	1.291	9.140	8.887	10.90
43200	1.358	1.434	6.270	6.335	1.978	1.837	8.434	8.499	20.59
56640	0.950	1.306	6.678	6.003	4.015	2.297	6.805	8.167	41.80
153060	0.614	0.725	4.977	4.246	5.380	4.635	5.776	6.410	56.00
234300	0.469	0.482	3.757	3.306	5.930	5.818	5.371	5.470	61.73
515460	0.179	0.168	3.497	1.649	7.637	7.789	3.954	3.813	79.50
753480	0.100	0.087	1.869	1.027	8.265	8.492	3.404	3.191	86.04
1099560	0.014	0.041	1.326	0.566	9.363	8.99	2.393	2.730	97.47



$k_2 = 1.40 \cdot 10^{-4}$

Substrat frei (S) : rot

Substrat komplexiert (RS) : schwarz

Produkt komplexiert (RP) : blau

Pinzette frei (R) : grün

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

5.8.2 Kinetische Untersuchungen der Diels-Alder-Reaktion

1. Diels-Alder-Reaktion von DCNQI **53** und Isopren **54**

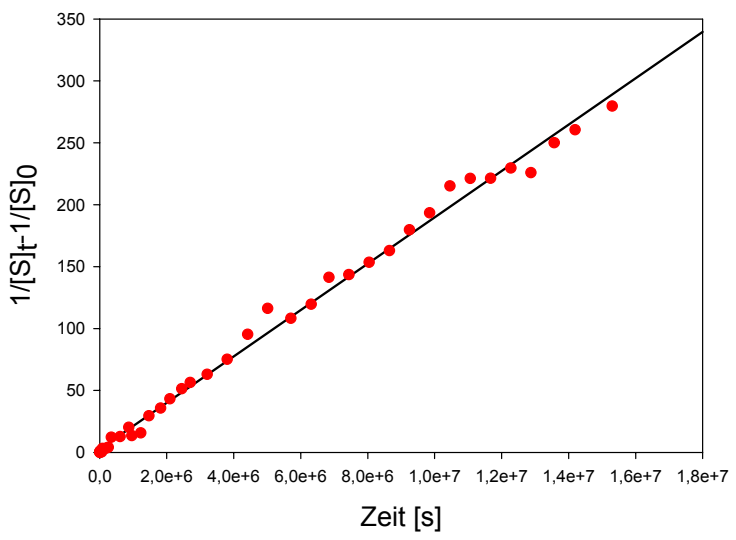
$[S]_1$: DCNQI **53** $[S]_2$: Isopren **54** [P]: Diels-Alder-Addukt **56**

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Volumen 0.8 ml Temperatur: 25°C

S_1 53	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	2.2	156.15	0.0175
S_2 54	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	0.68	68.12	0.0125

Zeit / s	**$[S_1]$ / 10^{-2} M**	**$[S_2]$ / 10^{-2} M**	**$[P]$ / 10^{-3} M**	**$1/[S_2] - 1/[S_2]_0$**	**Umsatz / %**
0	1.750	1.248	0.000	0.000	0.00
3600	1.559	1.244	0.043	0.277	0.66
7860	1.678	1.240	0.083	0.534	0.10
15000	1.642	1.247	0.013	0.082	1.38
19680	1.568	1.231	0.173	1.124	0.64
55800	1.567	1.240	0.080	0.519	0.37
82980	1.592	1.243	0.046	0.299	3.84
110520	1.511	1.200	0.479	3.202	3.34
184500	1.500	1.206	0.416	2.766	4.02
255600	1.507	1.198	0.502	3.358	4.83
346500	1.461	1.187	0.603	4.071	13.19
605700	1.331	1.083	1.646	12.176	13.79
865800	1.260	1.076	1.721	12.821	20.22
957600	1.264	0.995	2.523	20.311	14.38
1224300	1.220	1.068	1.794	13.460	16.40

1469400	1.175	1.043	2.046	15.721	26.99
1814700	1.102	0.911	3.368	29.631	30.91
2092800	1.013	0.862	3.857	35.850	35.05
2443500	0.975	0.810	4.374	43.252	39.08
2702700	0.910	0.760	4.876	51.406	41.34
3205800	0.867	0.732	5.158	56.469	44.00
3807600	0.823	0.699	5.490	62.968	48.39
4416000	0.736	0.644	6.038	75.141	54.35
5011200	0.626	0.570	6.781	95.405	59.19
5708400	0.556	0.509	7.386	116.254	57.44
6311400	0.544	0.531	7.168	108.180	59.88
6841800	0.495	0.501	7.472	119.633	63.80
7437000	0.452	0.452	7.961	141.266	64.18
8040900	0.408	0.447	8.008	143.590	65.69
8649000	0.378	0.428	8.197	153.424	67.04
9248700	0.333	0.411	8.365	162.990	69.16
9849600	0.296	0.385	8.630	179.746	70.71
10456500	0.277	0.366	8.823	193.442	72.86
11061300	0.234	0.339	9.092	215.153	73.41
11669700	0.211	0.332	9.160	221.270	73.42
12273000	0.190	0.332	9.161	221.324	74.13
12873600	0.168	0.323	9.249	229.587	73.81
13569900	0.153	0.327	9.210	225.841	75.73
14192400	0.126	0.303	9.449	250.008	76.47
15303600	0.116	0.294	9.542	260.457	77.73



$k_1 = 1.9 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}$

($R^2 = 0.994$)

Punkte: experimentelle Daten

Linie: FIT

2. Diels-Alder-Reaktion von DCNQI **53** und Isopren **54** in Anwesenheit der Pinzette **8b**

$[S]_1$: DCNQI **53** $[S]_2$: Isopren **54**

[R]: Pinzette **8b** [P] : Diels-Alder-Addukt: **56**

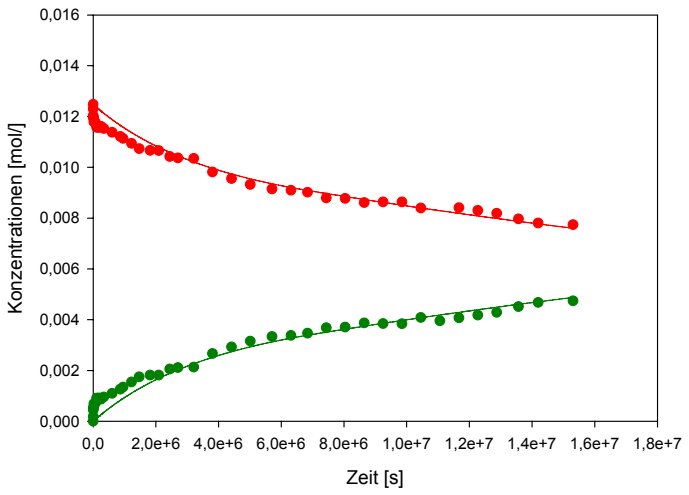
Lösungsmittel: $CDCl_3$ Volumen 0.8 mL Temperatur: 25°C

K_a (**53@8b**) = 6000 M^{-1}

S_1 53	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	2.2	156.15	0.0175
S_2 54	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	0.68	68.12	0.0125
P 8b	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	7.90	700.92	0.0141

Zeit / s	$[S_2]$ /10^{-2} mol/L		[P] / 10^{-3} mol/L		Umsatz / %
	Exp.	FIT	Exp.	FIT	
0	1.248	1.248	0	0	0.00
1200	1.230	1.248	0.181	0.001	1.48
4080	1.203	1.247	0.447	0.004	3.72
7440	1.195	1.247	0.531	0.008	4.45
15300	1.194	1.246	0.537	0.017	4.50
23700	1.179	1.245	0.687	0.026	5.83
56100	1.178	1.242	0.693	0.060	5.88
83940	1.175	1.239	0.731	0.090	6.23
110820	1.157	1.236	0.907	0.118	7.84
185220	1.156	1.228	0.916	0.196	7.92
255300	1.161	1.221	0.870	0.267	7.49
342180	1.152	1.213	0.953	0.352	8.27
606000	1.138	1.188	1.100	0.600	9.67
866400	1.122	1.165	1.262	0.825	11.25
958200	1.113	1.158	1.344	0.900	12.07
1224900	1.094	1.137	1.540	1,109	14.08

1470000	1.073	1.119	1.745	1,287	16.25
1815300	1.066	1.096	1.814	1,518	17.01
2093700	1.066	1.079	1.819	1,689	17.06
2444700	1.042	1.059	2.054	1,889	19.71
2703300	1.037	1.045	2.111	2,024	20.36
3209700	1.035	1.021	2.129	2,267	20.58
3810300	0.981	0.996	2.668	2,519	27.19
4416600	0.955	0.974	2.925	2,741	30.62
5014800	0.932	0.955	3.154	2,932	33.83
5709300	0.914	0.935	3.337	3,126	36.50
6312300	0.910	0.921	3.381	3,273	37.16
6842400	0.901	0.909	3.464	3,389	38.43
7438200	0.880	0.897	3.681	3,509	41.84
8041800	0.877	0.885	3.708	3,627	42.27
8649600	0.861	0.873	3.867	3,744	44.91
9250200	0.863	0.862	3.846	3,858	44.56
9850500	0.864	0.851	3.842	3,968	44.48
10456800	0.839	0.840	4.087	4,078	48.70
11062800	0.852	0.829	3.955	4,185	46.40
11671200	0.841	0.819	4.072	4,290	48.43
12274200	0.830	0.809	4.180	4,392	50.38
12873600	0.819	0.799	4.289	4,492	52.37
13570200	0.796	0.787	4.515	4,605	56.70
14192700	0.780	0.777	4.675	4,705	59.91
15310800	0.774	0.760	4.739	4,878	61.24



$k_2 = 1.58 \cdot 10^{-6}\ M^{-1}s^{-1}$

Substrat frei (S_2) **54** : rot

Produkt frei (P) **56** : grün

Symbole : experimentelle Daten

Linie : theoretische Daten

3. Diels-Alder-Reaktion von *p*-Benzochinon **22** und Isopren **54**

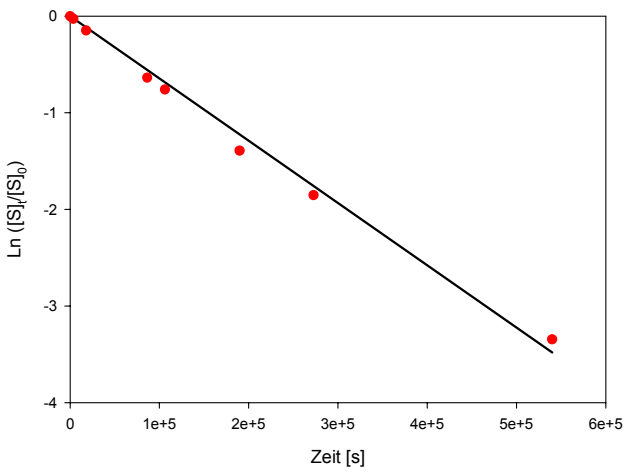
$[S]_1$: *p*-Benzochinon **22** $[S]_2$: Isopren **54**

[P] Diels-Alder-Addukt **55**

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Volumen: 0.8 mL Temperatur: 40°C

S_1 22	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	11	108.1	0.125
S_2 54	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	0.67	68.12	0.0125

Zeit [s]	$[S_1]/10^{-1}$ mol/L	$[S_2]/ 10^{-2}$ mol/L	$[P]/ 10^{-3}$ mol/L	LN ($[S_1]_t/[S_1]_0$)	Umsatz %
0	1.250	1.250	0	0.0000	0
3600	1.247	1.218	0.324	-0.0263	2.59
18000	1.236	1.077	1.728	-0.1488	13.83
86400	1.202	0.661	5.887	-0.6367	47.10
106200	1.195	0.585	6.653	-0.7598	53.22
189900	1.173	0.311	9.391	-1.3915	75.13
272700	1.163	0.196	10.538	-1.8516	84.30
540000	1.151	0.044	12.060	-3.3461	96.48



$k' = 6.5 \cdot 10^{-6}\ s^{-1}$

$\Rightarrow k = 5.16 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}\ M^{-1}$

Punkte: experimentelle Daten

Linie: FIT

4. Diels-Alder-Reaktion von *p*-Benzochinon **22** und Isopren **54** in Anwesenheit der Pinzette **8b**

$[S]_1$: *p*-Benzochinon **22** $[S]_2$: Isopren **54**

[R]: Pinzette **8b** [P] Diels-Alder-Addukt **55**

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Volumen: 0.8 mL Temperatur: 40°C

K_a (**22@8b**) = 20 M^{-1}

S_1 22	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	11	108.1	0.125
S_2 54	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	0.67	68.12	0.0125
R 8b	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[R]_0$ / M**
	7.0	700.92	0.0125

Zeit [s]	$[S_1]/10^{-1}$ mol/L	$[S_2]/ 10^{-2}$ mol/L	$[P]/ 10^{-3}$ mol/L	Umsatz %
0	1.250	1.250	0	0
3600	1.250	1.250	0	0
18000	1.235	1.096	1.545	12.36
86400	1.196	0.710	5.399	43.19
106200	1.188	0.632	6.177	49.42
189900	1.165	0.401	8.488	67.90
272700	1.154	0.286	9.635	77.08
540000	1.133	0.079	11.707	93.65

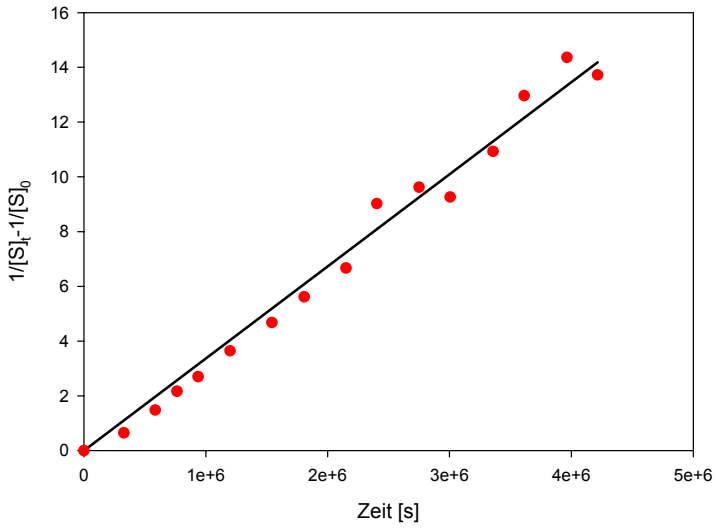
5. Diels-Alder-Reaktion von Fumarodinitril **52** und Isopren **54**

$[S]_1$: Fumarodinitril **52** $[S]_2$: Isopren **54** [P]: Diels-Alder-Addukt **57**

Lösungsmittel: $CDCl_3$ Volumen: 0.8 mL Temperatur: 40°C

S_1 52	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	1.25	78.07	0.020
S_2 54	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	1.04	68.12	0.019

Zeit [s]	$[S_1]/10^{-2}$ mol/L	$[S_2]/10^{-2}$ mol/L	$[P]/10^{-3}$ mol/L	**$1/[S_2] - 1/[S_2]_0$**	Umsatz %
0	1.989	1.948	0	0	0
328020	1.965	1.924	0.238	0.644	1.24
585420	1.937	1.893	0.516	1.478	2.80
764820	1.915	1.869	0.737	2.164	4.04
937020	1.897	1.851	0.914	2.670	5.00
1199820	1.870	1.819	1.183	3.643	6.63
1543020	1.840	1.785	1.481	4.676	8.35
1808520	1.813	1.756	1.751	5.614	9.86
2150220	1.786	1.724	2.026	6.669	11.50
2403120	1.725	1.657	2.636	9.023	14.95
2750220	1.711	1.641	2.775	9.619	15.78
3004920	1.712	1.650	2.768	9.262	15.28
3357120	1.684	1.606	3.045	10.925	17.55
3612420	1.638	1.555	3.506	12.964	20.16
3963420	1.613	1.522	3.754	14.364	21.86
4214820	1.627	1.537	3.613	13.723	21.09



$k = 3.36 \cdot 10^{-6}\ M^{-1}s^{-1}$

Punkte : experimentelle Daten

Linie: FIT

6. Diels-Alder-Reaktion von Fumarodinitril **52** und Isopren **54** in Anwesenheit der Pinzette **8b**

$[S]_1$: Fumarodinitril **52** $[S]_2$: Isopren **54** [R]: Pinzette **8b** Lösungsmittel: $CDCl_3$ Volumen: 0.8 ml Temperatur: 40°C

K_a (**52@8b**) = 20 M^{-1}

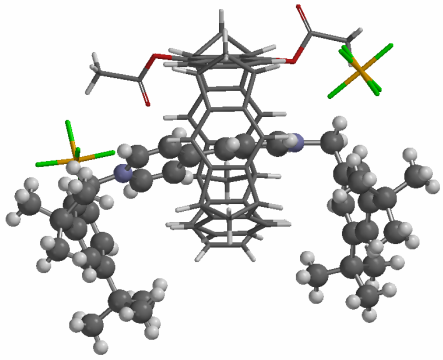
S_1 52	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	1.25	78.07	0.020
S_2 54	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[S]_0$ / M**
	1.04	68.12	0.019
R **8b**	**m / mg**	**M_s / g · mol^{-1}**	**$[R]_0$ / M**
	7.10	700.92	0.013

Zeit [s]	$[S_1]/10^{-1}$ mol/L	$[S_2]/ 10^{-2}$ mol/L	$[P]/ 10^{-3}$ mol/L	Umsatz %
0	1.989	1.948	0	0
585420	1.935	1.890	0.539	2.97
764820	1.911	1.861	0.780	4.49
937020	1.902	1.851	0.865	4.96
1199820	1.881	1.827	1.074	6.21
1543020	1.810	1.749	1.782	10.22
1808520	1.795	1.734	1.932	10.99
2150220	1.792	1.724	1.962	11.49
2403120	1.769	1.698	2.197	12.82
2750220	1.667	1.595	3.211	18.11
3004920	1.720	1.654	2.689	15.09
3357120	1.683	1.601	3.052	17.79
3612420	1.660	1.577	3.290	19.02
3963420	1.609	1.529	3.795	21.52
4214820	1.611	1.526	3.771	21.65

5.9 Kristallstrukturanalyse des Komplexes $(\mathbf{D0})_2\mathbf{B}^{2+}$@8b

27 mg 8b (0.039 mmol) und 33 mg (0.039 mmol) $(\mathbf{D0})_2\mathbf{B}^{2+}$ werden in zwei ml Chloroform in einem Spitzkolben suspendiert und dann portionsweise mit Aceton versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen, damit das Lösungsmittel nur sehr langsam verdampft. Nach 5 Monaten bei Raumtemperatur an einem vibrationsarmen Ort bilden sich orangefarbene Kristalle, die zur Kristallstrukturanalyse geeignet sind.

Tabelle 1 : Daten der Strukturbestimmung von $(\mathbf{D0})_2\mathbf{B}^{2+}$@8b.

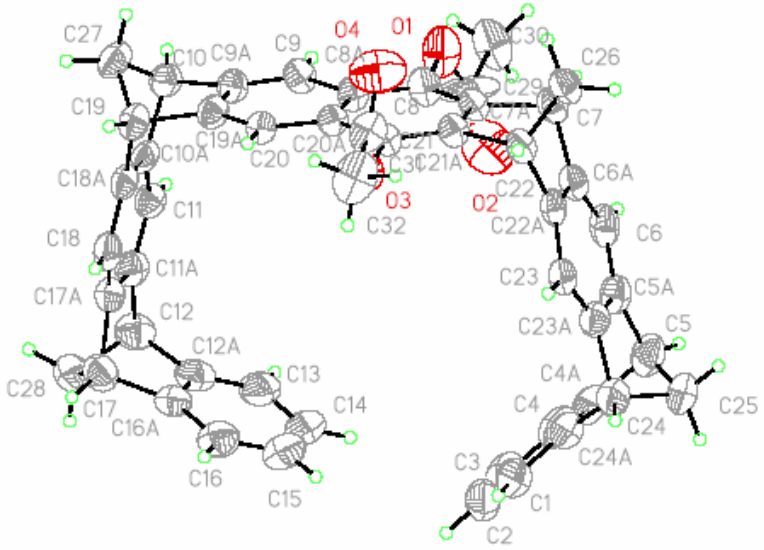
Identifikationscode: verkla1a_0n Summenformel: $C_{50}H_{36}O_4 * C_{40}H_{54}N_2F_{12}P_2$ Formelmasse: 1758.04 Da Kristallform: Block Kristallfarbe: orange Kristallgröße [mm]: 0.80x 0.40 x 0.40		
Messungen	**Zelldaten**	
Diffraktometer: Siemens SMART APEX II Steuersoftware: Bruker AXS APEX 2 v1.0-27 2005 Messtemperatur [K]: 203(2) λ [Å]: 0.71073 Å Neun Läufe mit 424, 225, 271, 337,357,424,719,719,719 Vollbildern θ (Messungen) [°] : 1.71° bis 25.21° Vollständigkeit [%]:99.7 % Indexbereich: -27<=h<=27, -43<=k<=43, -25<=l<=26	Kristallsystem: orthorombisch Raumgruppe: *Iba2* Z: 8 V [Å^3]: 18222.6(11) Å^3 Reflexe (Zelle): 9784 θ (Zelle) [°] : 2.58° bis 21.41° Dichte [g cm^{-3}]: 1.282 F(000): 7307	a [Å]: 22.9417(8) b [Å]: 36.5087(13) c [Å]: 21.7565(8) α [°]: 90 β [°]: 90 γ [°]: 90

Datenreduktion	Verfeinerung
Datenreduktion: Bruker AXS APEX 2 v1.0-27 2005 Absorptionskorrektur: Bruker AXS APEX v1.0-27 2005 Absorptionskoeffizient: 0.272 mm^{-1} Absorptionskorrektur: empirisch Details: R.H. Blessing, *Acta Cryst.* **1995**, A51, 33-38 R_{merge} vor/nach Korrektur: 0.896 / 0.744 Transmission max./min.: 0.8990 / 0.6819 Reflexe: 236594 Unabhängige Reflexe: 16296 R_{int}: 0.0692	Programm: Bruker AXS SHELXTL Vers. 6.12 Daten/Beschränkungen/Parameter: 13202 / 37 / 1131 Güte der Anpassung auf F^2: 1.016 Gewichtung :w = $1/[\sigma^2 (Fo^2)+ (0.16)^2+15.9057P]$ mit $P = (Fo^2+2Fc^2)/3$ *R*1: 0.0729,, *wR*2: 0.2021 (obs) *R*1 : 0.0900, *wR*2 : 0.2249 (alle Daten) Flackparameter: 0.07(10) H.D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, A39, 876-881 *e* min/max [$eÅ^{-3}$]: 1.203 / -0.345

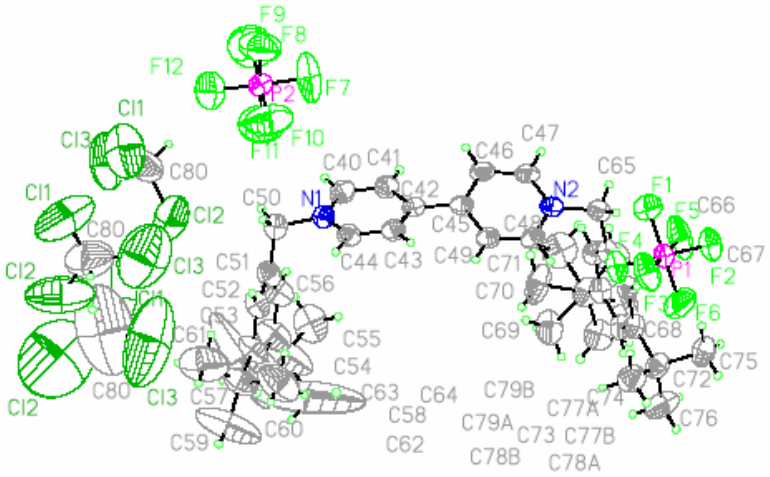
Anmerkungen

Eine Reitende Verfeinerung der Wasserstoffatome wurde basierend auf idealisierten Geometrien mit den 1.2-fachen (bzw. für Methylwasserstoffatome mit den 1.5-fachen) isotropen Versetzungsparametern der equivalenten Versetzungsparameter der entsprechenden Kohlenstoffatome durchgeführt.
Die Chloroform Lösungsmittelmoleküle sind mit partiellen Besetzungsfaktoren von 0,53, 0,63 und 0,56 fehlgeordnet. Die Geometrien ihrer 1,2 und 1,3 Atomentfernungen sind mit SAME eingeschränkt ('restrained').
Die Restelektronendichte nahe bei O1 der ersten Acetatgruppe und die hohen anisotropen Versetzungsparameter des C29 in derselben Gruppe kennzeichnen eine Orientierungsfehlordung, die nicht aufgelöst werden konnte. Dieser Typ der Fehlordnung ist in dieser Verbindungsklasse wohlbekannt.
Die Atome C77 bis C79 eines der *tert*-Butylreste wurden fehlgeordnet über zwei Positionen verfeinert, die durch eine Rotation um 60 Grad ineinander überführt werden können. Die Besetzungsfaktoren der beiden Positionen sind 0,62 und 0,38.
Die anisotropen Versetzungsparameter der Atome C58 bis C64 von zwei weiteren *tert*-Butylresten indizieren starke Fehlordung, die nicht aufgelöst werden konnte. Aus diesem Grund haben Atom-Atom Abstände dieser Atome keine Signifikanz.

In der folgenden Abbildung sind die Kristallstrukturen des Rezeptors **8b** und des Substrates **$(D0)_2B^{2+}$**, die in der Kristallstruktur des Komplexes vorliegen der besseren Übersicht halber getrennt voneinander dargestellt, um die Nummerierung der Atome besser zu erkennen.



Struktur der Pinzette **8b** in der Kristallstruktur von **(D0)$_2$B^{2+}@8b**.



Struktur des Substrates **(D0)$_2$B^{2+}** in der Kristallstruktur von **(D0)$_2$B^{2+}@8b**.

Tabelle 2: Fraktionale Atomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter (Å^2 x 10^3) für **$(D0)_2B^{2+}$@8b.** U(eq) ist als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors definiert.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1252(2)	7487(1)	2670(2)	71(1)
O(2)	1159(2)	8072(2)	2481(2)	96(1)
O(3)	424(1)	7604(1)	5070(1)	42(1)
O(4)	55(2)	7039(1)	5057(2)	84(1)
C(1)	287(2)	9514(1)	4303(3)	63(1)
C(2)	823(2)	9680(1)	4118(3)	72(2)
C(3)	996(3)	9678(1)	3527(3)	75(2)
C(4)	665(2)	9519(1)	3073(3)	64(1)
C(4A)	145(2)	9355(1)	3233(2)	57(1)
C(5A)	-304(2)	8764(1)	3079(2)	48(1)
C(5)	-315(2)	9159(1)	2865(2)	60(1)
C(6A)	-184(2)	8123(1)	3121(2)	41(1)
C(6)	-127(2)	8446(1)	2784(2)	49(1)
C(7A)	480(2)	7622(1)	3370(2)	39(1)
C(7)	-32(2)	7725(1)	2961(2)	43(1)
C(8A)	1438(2)	7469(1)	3751(2)	40(1)
C(8)	1048(2)	7546(1)	3262(2)	45(1)
C(9A)	2398(2)	7335(1)	4134(2)	39(1)
C(9)	2049(2)	7393(1)	3642(2)	41(1)
C(10A)	3254(2)	7654(1)	4469(2)	38(1)
C(10)	3060(2)	7290(1)	4182(2)	43(1)
C(11A)	3590(2)	8256(1)	4592(2)	47(1)
C(11)	3521(2)	7961(1)	4209(2)	42(1)
C(12A)	3287(2)	8887(1)	4477(2)	57(1)
C(12)	3831(2)	8643(1)	4460(2)	55(1)
C(13)	2989(3)	9068(1)	4032(3)	67(1)
C(14)	2472(3)	9249(1)	4200(3)	79(2)
C(15)	2277(3)	9244(2)	4795(4)	84(2)
C(16A)	3093(2)	8888(1)	5088(2)	54(1)
C(16)	2582(2)	9069(1)	5247(3)	66(1)
C(17A)	3397(2)	8259(1)	5208(2)	45(1)
C(17)	3508(2)	8643(1)	5450(2)	53(1)
C(18A)	3051(2)	7654(1)	5073(2)	40(1)
C(18)	3114(2)	7960(1)	5447(2)	47(1)
C(19A)	2185(2)	7338(1)	4744(2)	41(1)
C(19)	2713(2)	7294(1)	5167(2)	44(1)
C(20A)	1229(2)	7475(1)	4365(2)	34(1)
C(20)	1611(2)	7400(1)	4865(2)	36(1)
C(21A)	270(2)	7625(1)	3983(2)	36(1)
C(21)	628(2)	7562(1)	4462(2)	34(1)
C(22A)	-391(1)	8121(1)	3724(2)	37(1)
C(22)	-380(1)	7725(1)	3943(2)	38(1)
C(23A)	-509(2)	8763(1)	3691(2)	45(1)
C(23)	-553(2)	8443(1)	4031(2)	40(1)
C(24A)	-41(2)	9353(1)	3847(2)	54(1)

C(24)	-636(2)	9164(1)	3859(2)	54(1)
C(25)	-863(2)	9295(1)	3215(2)	61(1)
C(26)	-520(2)	7530(1)	3330(2)	46(1)
C(27)	3089(2)	7039(1)	4756(2)	51(1)
C(28)	4084(2)	8728(1)	5107(3)	64(1)
C(29)	1297(2)	7768(2)	2379(5)	106(3)
C(30)	1496(2)	7681(2)	1672(2)	66(1)
C(31)	115(2)	7322(1)	5309(2)	51(1)
C(32)	-130(2)	7433(2)	5929(3)	73(2)
N(1)	2316(2)	8655(1)	2390(2)	49(1)
N(2)	1102(1)	8402(1)	5305(2)	44(1)
C(40)	1813(2)	8824(1)	2547(2)	56(1)
C(41)	1552(2)	8752(1)	3095(2)	52(1)
C(42)	1792(2)	8499(1)	3503(2)	42(1)
C(43)	2291(2)	8315(1)	3313(2)	45(1)
C(44)	2547(2)	8401(1)	2767(2)	50(1)
C(45)	1538(2)	8444(1)	4113(2)	41(1)
C(46)	962(2)	8526(1)	4238(2)	51(1)
C(47)	757(2)	8511(1)	4841(2)	51(1)
C(48)	1657(2)	8301(1)	5190(2)	46(1)
C(49)	1884(2)	8316(1)	4600(2)	47(1)
C(50)	2645(2)	8764(1)	1826(2)	61(1)
C(51)	3195(2)	8954(1)	2009(2)	59(1)
C(52)	3728(2)	8775(1)	1963(2)	59(1)
C(53)	4246(2)	8942(1)	2159(3)	69(1)
C(54)	4197(3)	9290(1)	2395(3)	80(2)
C(55)	3686(3)	9476(2)	2467(4)	89(2)
C(56)	3187(2)	9307(1)	2270(3)	75(2)
C(57)	4830(2)	8733(2)	2112(4)	83(2)
C(58)	3678(3)	9857(2)	2768(7)	177(7)
C(59)	5337(4)	8974(3)	2212(10)	209(9)
C(60)	4810(4)	8411(3)	2562(6)	140(4)
C(61)	4889(4)	8561(4)	1515(7)	175(6)
C(62)	4080(7)	9876(5)	3320(12)	520(40)
C(63)	3856(10)	10122(2)	2271(10)	440(30)
C(64)	3084(3)	9970(2)	2992(4)	104(2)
C(65)	898(2)	8410(1)	5953(2)	48(1)
C(66)	1229(2)	8692(1)	6314(2)	45(1)
C(67)	1646(2)	8581(1)	6737(2)	46(1)
C(68)	1972(2)	8838(1)	7064(2)	47(1)
C(69)	1870(2)	9206(1)	6950(2)	50(1)
C(70)	1440(2)	9329(1)	6535(2)	52(1)
C(71)	1124(2)	9070(1)	6221(2)	52(1)
C(72)	2424(2)	8700(1)	7535(2)	56(1)
C(73)	1327(2)	9740(1)	6430(2)	64(1)
C(74)	2857(3)	8443(2)	7210(3)	76(2)
C(75)	2106(3)	8481(2)	8034(2)	68(1)
C(76)	2745(3)	9012(2)	7842(3)	91(2)
C(77A)	699(3)	9832(2)	6630(5)	78(3)
C(78A)	1688(4)	9992(2)	6854(4)	70(3)
C(79A)	1429(7)	9848(2)	5776(3)	91(5)
C(77B)	1192(9)	9928(4)	7018(6)	94(7)
C(78B)	1900(6)	9900(4)	6145(8)	87(6)
C(79B)	912(9)	9795(4)	5885(8)	93(6)

P(1)	1639(1)	7407(1)	6838(1)	47(1)
F(1)	1197(2)	7236(2)	6355(2)	109(1)
F(2)	1386(2)	7138(1)	7348(2)	70(1)
F(3)	2092(2)	7104(1)	6636(2)	89(1)
F(4)	1898(2)	7673(1)	6320(1)	68(1)
F(5)	1170(2)	7702(1)	7015(2)	106(2)
F(6)	2079(2)	7566(1)	7312(2)	115(2)
P(2)	873(1)	8839(1)	942(1)	68(1)
F(7)	551(4)	8784(3)	1536(3)	220(4)
F(8)	336(3)	9029(3)	674(5)	211(4)
F(9)	575(2)	8468(2)	680(3)	144(2)
F(10)	1403(3)	8606(2)	1179(3)	155(2)
F(11)	1206(3)	9168(1)	1210(3)	154(2)
F(12)	1205(3)	8855(3)	308(3)	177(3)
C801	2272(6)	9339(4)	-88(7)	112(5)
Cl11	2371(4)	8991(2)	-493(4)	191(4)
Cl21	2772(3)	9386(2)	519(3)	167(3)
Cl31	2219(4)	9733(2)	-545(3)	180(3)
C802	4113(10)	8641(6)	-498(9)	187(10)
Cl12	3808(5)	8475(2)	-1062(4)	254(6)
Cl22	4534(3)	9022(2)	-643(5)	253(6)
Cl32	3795(6)	8625(4)	207(5)	307(7)
C803	4275(17)	9942(15)	310(20)	450(60)
Cl13	3726(9)	10178(3)	164(9)	387(12)
Cl23	4802(13)	10147(4)	-164(12)	490(20)
Cl33	4361(11)	9622(3)	874(6)	420(16)

Tabelle 3: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für **(D0)$_2$B^{2+}@8b**. Zur Erzeugung äquivalenter Atome verwendete Symmetrie-Transformationen: #1 -x+1,-y+2,z

		C(17A)-C(17)	1.520(6)
O(1)-C(29)	1.209(9)	C(17)-C(28)	1.550(7)
O(1)-C(8)	1.385(5)	C(18A)-C(18)	1.388(6)
O(2)-C(29)	1.176(7)	C(18A)-C(19)	1.541(6)
O(3)-C(31)	1.353(5)	C(19A)-C(20)	1.363(5)
O(3)-C(21)	1.412(4)	C(19A)-C(19)	1.529(6)
O(4)-C(31)	1.176(6)	C(19)-C(27)	1.553(6)
C(1)-C(24A)	1.376(7)	C(20A)-C(20)	1.423(5)
C(1)-C(2)	1.431(8)	C(20A)-C(21)	1.429(5)
C(2)-C(3)	1.346(9)	C(21A)-C(21)	1.348(5)
C(3)-C(4)	1.376(9)	C(21A)-C(22)	1.537(5)
C(4)-C(4A)	1.379(7)	C(22A)-C(23)	1.400(6)
C(4A)-C(24A)	1.403(7)	C(22A)-C(22)	1.522(6)
C(4A)-C(5)	1.506(7)	C(22)-C(26)	1.547(6)
C(5A)-C(6)	1.389(7)	C(23A)-C(23)	1.387(6)
C(5A)-C(23A)	1.412(6)	C(23A)-C(24)	1.540(6)
C(5A)-C(5)	1.516(7)	C(24A)-C(24)	1.529(7)
C(5)-C(25)	1.551(7)	C(24)-C(25)	1.569(7)
C(6A)-C(6)	1.395(6)	C(29)-C(30)	1.636(11)
C(6A)-C(22A)	1.396(5)	C(31)-C(32)	1.518(7)
C(6A)-C(7)	1.532(6)	N(1)-C(44)	1.347(6)
C(7A)-C(8)	1.351(6)	N(1)-C(40)	1.354(6)
C(7A)-C(21A)	1.417(5)	N(1)-C(50)	1.494(6)
C(7A)-C(7)	1.522(6)	N(2)-C(47)	1.344(6)
C(7)-C(26)	1.550(6)	N(2)-C(48)	1.347(5)
C(8A)-C(8)	1.419(6)	N(2)-C(65)	1.486(6)
C(8A)-C(20A)	1.421(5)	C(40)-C(41)	1.360(7)
C(8A)-C(9)	1.448(5)	C(41)-C(42)	1.396(6)
C(9A)-C(9)	1.353(6)	C(42)-C(43)	1.388(6)
C(9A)-C(19A)	1.415(6)	C(42)-C(45)	1.463(6)
C(9A)-C(10)	1.533(5)	C(43)-C(44)	1.362(6)
C(10A)-C(18A)	1.394(6)	C(45)-C(46)	1.383(6)
C(10A)-C(11)	1.397(6)	C(45)-C(49)	1.404(6)
C(10A)-C(10)	1.534(6)	C(46)-C(47)	1.394(7)
C(10)-C(27)	1.552(6)	C(48)-C(49)	1.385(6)
C(11A)-C(11)	1.371(6)	C(50)-C(51)	1.496(7)
C(11A)-C(17A)	1.411(6)	C(51)-C(52)	1.390(7)
C(11A)-C(12)	1.544(6)	C(51)-C(56)	1.406(8)
C(12A)-C(13)	1.356(7)	C(52)-C(53)	1.401(8)
C(12A)-C(16A)	1.402(7)	C(53)-C(54)	1.375(8)
C(12A)-C(12)	1.533(7)	C(53)-C(57)	1.545(8)
C(12)-C(28)	1.553(7)	C(54)-C(55)	1.365(9)
C(13)-C(14)	1.407(9)	C(55)-C(56)	1.369(9)
C(14)-C(15)	1.368(10)	C(55)-C(58)	1.538(9)
C(15)-C(16)	1.367(9)	C(57)-C(61)	1.449(13)
C(16A)-C(16)	1.390(7)	C(57)-C(59)	1.475(10)
C(16A)-C(17)	1.525(7)	C(57)-C(60)	1.531(12)
C(17A)-C(18)	1.374(6)	C(58)-C(64)	1.504(8)
		C(58)-C(63)	1.507(9)

C(58)-C(62)	1.517(10)	C(6)-C(6A)-C(22A)	122.0(4)
C(65)-C(66)	1.504(6)	C(6)-C(6A)-C(7)	131.3(4)
C(66)-C(67)	1.388(6)	C(22A)-C(6A)-C(7)	106.7(3)
C(66)-C(71)	1.413(6)	C(5A)-C(6)-C(6A)	116.0(4)
C(67)-C(68)	1.397(6)	C(8)-C(7A)-C(21A)	119.6(4)
C(68)-C(69)	1.386(6)	C(8)-C(7A)-C(7)	133.8(4)
C(68)-C(72)	1.544(6)	C(21A)-C(7A)-C(7)	106.5(3)
C(69)-C(70)	1.411(7)	C(7A)-C(7)-C(6A)	106.1(3)
C(70)-C(71)	1.375(7)	C(7A)-C(7)-C(26)	98.1(3)
C(70)-C(73)	1.539(6)	C(6A)-C(7)-C(26)	98.9(3)
C(72)-C(76)	1.511(8)	C(8)-C(8A)-C(20A)	119.3(3)
C(72)-C(75)	1.532(7)	C(8)-C(8A)-C(9)	121.7(3)
C(72)-C(74)	1.539(8)	C(20A)-C(8A)-C(9)	118.9(3)
C(73)-C(77B)	1.485(9)	C(7A)-C(8)-O(1)	121.3(4)
C(73)-C(79A)	1.497(8)	C(7A)-C(8)-C(8A)	121.1(4)
C(73)-C(79B)	1.536(9)	O(1)-C(8)-C(8A)	116.9(3)
C(73)-C(77A)	1.543(8)	C(9)-C(9A)-C(19A)	122.5(3)
C(73)-C(78A)	1.543(7)	C(9)-C(9A)-C(10)	131.1(4)
C(73)-C(78B)	1.566(9)	C(19A)-C(9A)-C(10)	106.2(3)
P(1)-F(6)	1.556(4)	C(9A)-C(9)-C(8A)	118.2(4)
P(1)-F(5)	1.571(3)	C(18A)-C(10A)-C(11)	121.7(4)
P(1)-F(3)	1.581(3)	C(18A)-C(10A)-C(10)	106.7(3)
P(1)-F(1)	1.588(4)	C(11)-C(10A)-C(10)	131.2(4)
P(1)-F(2)	1.592(3)	C(9A)-C(10)-C(10A)	102.9(3)
P(1)-F(4)	1.601(3)	C(9A)-C(10)-C(27)	99.2(3)
P(2)-F(7)	1.502(5)	C(10A)-C(10)-C(27)	99.9(3)
P(2)-F(8)	1.529(6)	C(11)-C(11A)-C(17A)	123.1(4)
P(2)-F(11)	1.536(5)	C(11)-C(11A)-C(12)	130.4(4)
P(2)-F(10)	1.571(6)	C(17A)-C(11A)-C(12)	106.3(4)
P(2)-F(12)	1.577(6)	C(11A)-C(11)-C(10A)	115.9(4)
P(2)-F(9)	1.621(5)	C(13)-C(12A)-C(16A)	121.0(5)
C801-Cl11	1.563(14)	C(13)-C(12A)-C(12)	132.6(5)
C801-Cl31	1.752(17)	C(16A)-C(12A)-C(12)	106.4(4)
C801-Cl21	1.758(16)	C(12A)-C(12)-C(11A)	103.6(3)
C802-Cl12	1.537(17)	C(12A)-C(12)-C(28)	99.7(4)
C802-Cl32	1.70(2)	C(11A)-C(12)-C(28)	98.5(4)
C802-Cl22	1.724(19)	C(12A)-C(13)-C(14)	117.9(6)
C803-Cl13	1.56(2)	C(15)-C(14)-C(13)	121.1(5)
C803-Cl33	1.71(2)	C(16)-C(15)-C(14)	121.3(6)
C803-Cl23	1.75(2)	C(16)-C(16A)-C(12A)	120.4(5)
Cl23-Cl23#1	1.41(4)	C(16)-C(16A)-C(17)	132.5(5)
		C(12A)-C(16A)-C(17)	106.9(4)
C(29)-O(1)-C(8)	112.7(5)	C(15)-C(16)-C(16A)	118.3(6)
C(31)-O(3)-C(21)	116.7(3)	C(18)-C(17A)-C(11A)	120.1(4)
C(24A)-C(1)-C(2)	116.8(5)	C(18)-C(17A)-C(17)	132.9(4)
C(3)-C(2)-C(1)	121.2(5)	C(11A)-C(17A)-C(17)	106.5(4)
C(2)-C(3)-C(4)	121.8(5)	C(17A)-C(17)-C(16A)	104.8(3)
C(3)-C(4)-C(4A)	118.6(5)	C(17A)-C(17)-C(28)	99.1(4)
C(4)-C(4A)-C(24A)	120.5(5)	C(16A)-C(17)-C(28)	99.6(4)
C(4)-C(4A)-C(5)	132.6(5)	C(18)-C(18A)-C(10A)	121.3(4)
C(24A)-C(4A)-C(5)	106.9(4)	C(18)-C(18A)-C(19)	131.2(4)
C(6)-C(5A)-C(23A)	122.0(4)	C(10A)-C(18A)-C(19)	107.0(3)
C(6)-C(5A)-C(5)	131.3(4)	C(17A)-C(18)-C(18A)	117.7(4)
C(23A)-C(5A)-C(5)	106.8(4)	C(20)-C(19A)-C(9A)	121.0(4)
C(4A)-C(5)-C(5A)	106.0(4)	C(20)-C(19A)-C(19)	131.8(4)
C(4A)-C(5)-C(25)	98.9(4)	C(9A)-C(19A)-C(19)	106.9(3)
C(5A)-C(5)-C(25)	99.5(4)	C(19A)-C(19)-C(18A)	103.3(3)

C(19A)-C(19)-C(27)	99.0(3)	C(45)-C(46)-C(47)	119.9(4)
C(18A)-C(19)-C(27)	99.0(3)	N(2)-C(47)-C(46)	121.2(4)
C(8A)-C(20A)-C(20)	120.5(3)	N(2)-C(48)-C(49)	121.1(4)
C(8A)-C(20A)-C(21)	117.9(3)	C(48)-C(49)-C(45)	119.9(4)
C(20)-C(20A)-C(21)	121.6(3)	N(1)-C(50)-C(51)	109.3(4)
C(19A)-C(20)-C(20A)	118.7(4)	C(52)-C(51)-C(56)	118.2(5)
C(21)-C(21A)-C(7A)	121.2(3)	C(52)-C(51)-C(50)	120.2(5)
C(21)-C(21A)-C(22)	132.5(3)	C(56)-C(51)-C(50)	121.5(5)
C(7A)-C(21A)-C(22)	106.3(3)	C(51)-C(52)-C(53)	121.2(5)
C(21A)-C(21)-O(3)	120.3(3)	C(54)-C(53)-C(52)	116.5(5)
C(21A)-C(21)-C(20A)	120.8(3)	C(54)-C(53)-C(57)	123.5(5)
O(3)-C(21)-C(20A)	118.8(3)	C(52)-C(53)-C(57)	120.0(5)
C(6A)-C(22A)-C(23)	122.4(4)	C(55)-C(54)-C(53)	124.9(6)
C(6A)-C(22A)-C(22)	107.0(3)	C(54)-C(55)-C(56)	117.3(5)
C(23)-C(22A)-C(22)	130.7(3)	C(54)-C(55)-C(58)	120.6(6)
C(22A)-C(22)-C(21A)	105.1(3)	C(56)-C(55)-C(58)	122.1(6)
C(22A)-C(22)-C(26)	99.5(3)	C(55)-C(56)-C(51)	121.8(5)
C(21A)-C(22)-C(26)	98.0(3)	C(61)-C(57)-C(59)	108.5(10)
C(23)-C(23A)-C(5A)	122.1(4)	C(61)-C(57)-C(60)	104.1(9)
C(23)-C(23A)-C(24)	131.4(4)	C(59)-C(57)-C(60)	112.9(10)
C(5A)-C(23A)-C(24)	106.5(4)	C(61)-C(57)-C(53)	110.7(7)
C(23A)-C(23)-C(22A)	115.6(4)	C(59)-C(57)-C(53)	112.3(5)
C(1)-C(24A)-C(4A)	121.1(5)	C(60)-C(57)-C(53)	108.1(6)
C(1)-C(24A)-C(24)	132.0(5)	C(64)-C(58)-C(63)	107.7(8)
C(4A)-C(24A)-C(24)	106.9(4)	C(64)-C(58)-C(62)	106.3(9)
C(24A)-C(24)-C(23A)	104.8(3)	C(63)-C(58)-C(62)	112.0(12)
C(24A)-C(24)-C(25)	98.3(4)	C(64)-C(58)-C(55)	113.3(6)
C(23A)-C(24)-C(25)	98.0(4)	C(63)-C(58)-C(55)	105.8(8)
C(5)-C(25)-C(24)	94.2(3)	C(62)-C(58)-C(55)	111.8(8)
C(22)-C(26)-C(7)	94.8(3)	N(2)-C(65)-C(66)	110.4(3)
C(10)-C(27)-C(19)	94.9(3)	C(67)-C(66)-C(71)	119.9(4)
C(17)-C(28)-C(12)	94.5(4)	C(67)-C(66)-C(65)	119.6(4)
O(2)-C(29)-O(1)	132.7(9)	C(71)-C(66)-C(65)	120.5(4)
O(2)-C(29)-C(30)	115.8(8)	C(66)-C(67)-C(68)	120.7(4)
O(1)-C(29)-C(30)	110.7(5)	C(69)-C(68)-C(67)	118.1(4)
O(4)-C(31)-O(3)	123.5(4)	C(69)-C(68)-C(72)	123.3(4)
O(4)-C(31)-C(32)	127.2(4)	C(67)-C(68)-C(72)	118.6(4)
O(3)-C(31)-C(32)	109.3(4)	C(68)-C(69)-C(70)	122.7(4)
C(44)-N(1)-C(40)	119.7(4)	C(71)-C(70)-C(69)	118.0(4)
C(44)-N(1)-C(50)	119.0(4)	C(71)-C(70)-C(73)	120.6(4)
C(40)-N(1)-C(50)	121.1(4)	C(69)-C(70)-C(73)	121.4(4)
C(47)-N(2)-C(48)	119.9(4)	C(70)-C(71)-C(66)	120.7(4)
C(47)-N(2)-C(65)	121.3(3)	C(76)-C(72)-C(75)	108.2(5)
C(48)-N(2)-C(65)	118.7(3)	C(76)-C(72)-C(74)	110.4(5)
N(1)-C(40)-C(41)	120.6(4)	C(75)-C(72)-C(74)	108.3(4)
C(40)-C(41)-C(42)	120.8(4)	C(76)-C(72)-C(68)	112.0(4)
C(43)-C(42)-C(41)	117.1(4)	C(75)-C(72)-C(68)	108.7(4)
C(43)-C(42)-C(45)	122.1(4)	C(74)-C(72)-C(68)	109.2(4)
C(41)-C(42)-C(45)	120.7(4)	C(77B)-C(73)-C(79A)	136.8(8)
C(44)-C(43)-C(42)	120.3(4)	C(77B)-C(73)-C(79B)	118.3(11)
N(1)-C(44)-C(43)	121.3(4)	C(79A)-C(73)-C(79B)	47.7(9)
C(46)-C(45)-C(49)	117.6(4)	C(77B)-C(73)-C(70)	111.1(7)
C(46)-C(45)-C(42)	122.0(4)	C(79A)-C(73)-C(70)	111.9(5)
C(49)-C(45)-C(42)	120.4(3)	C(79B)-C(73)-C(70)	110.3(7)

C(77B)-C(73)-C(77A)	57.4(9)
C(79A)-C(73)-C(77A)	110.8(8)
C(79B)-C(73)-C(77A)	66.9(10)
C(70)-C(73)-C(77A)	109.2(5)
C(77B)-C(73)-C(78A)	47.2(8)
C(79A)-C(73)-C(78A)	109.1(7)
C(79B)-C(73)-C(78A)	135.7(7)
C(70)-C(73)-C(78A)	113.8(5)
C(77A)-C(73)-C(78A)	101.7(6)
C(77B)-C(73)-C(78B)	110.1(10)
C(79A)-C(73)-C(78B)	52.6(9)
C(79B)-C(73)-C(78B)	99.5(12)
C(70)-C(73)-C(78B)	106.4(7)
C(77A)-C(73)-C(78B)	144.4(8)
C(78A)-C(73)-C(78B)	64.2(8)
F(6)-P(1)-F(5)	91.5(3)
F(6)-P(1)-F(3)	91.1(3)
F(5)-P(1)-F(3)	177.5(3)
F(6)-P(1)-F(1)	178.8(3)
F(5)-P(1)-F(1)	89.6(3)
F(3)-P(1)-F(1)	87.8(3)
F(6)-P(1)-F(2)	90.3(2)
F(5)-P(1)-F(2)	90.16(17)
F(3)-P(1)-F(2)	90.07(17)
F(1)-P(1)-F(2)	89.1(2)
F(6)-P(1)-F(4)	90.0(2)
F(5)-P(1)-F(4)	90.58(17)
F(3)-P(1)-F(4)	89.17(17)
F(1)-P(1)-F(4)	90.6(2)
F(2)-P(1)-F(4)	179.21(18)
F(7)-P(2)-F(8)	89.7(5)
F(7)-P(2)-F(11)	91.3(5)
F(8)-P(2)-F(11)	101.1(5)
F(7)-P(2)-F(10)	91.4(5)
F(8)-P(2)-F(10)	173.8(5)
F(11)-P(2)-F(10)	85.0(4)
F(7)-P(2)-F(12)	174.3(6)
F(8)-P(2)-F(12)	92.2(5)
F(11)-P(2)-F(12)	93.6(4)
F(10)-P(2)-F(12)	86.1(4)
F(7)-P(2)-F(9)	89.1(5)
F(8)-P(2)-F(9)	84.6(5)
F(11)-P(2)-F(9)	174.3(4)
F(10)-P(2)-F(9)	89.3(3)
F(12)-P(2)-F(9)	85.7(4)
Cl11-C801-Cl31	110.9(10)
Cl11-C801-Cl21	114.1(10)
Cl31-C801-Cl21	113.1(9)
Cl12-C802-Cl32	120.7(14)
Cl12-C802-Cl22	115.2(13)
Cl32-C802-Cl22	115.7(12)
Cl13-C803-Cl33	127.9(19)
Cl13-C803-Cl23	101.9(16)
Cl33-C803-Cl23	129(2)
Cl23#1-Cl23-C803	97.0(18)

Tabelle 4 : Anisotrope Versetzungsparameter (Å^2 x 10^3) für **(D0)$_2$B^{2+}@8b**. Der Exponent des anisotropen Versetzungsfaktors besitzt die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}\ U11+...+2hka^*b^*U12]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	54(2)	108(3)	50(2)	3(2)	7(2)	15(2)
O(2)	108(3)	105(4)	75(3)	16(2)	8(2)	-26(3)
O(3)	36(1)	58(2)	33(1)	3(1)	7(1)	-1(1)
O(4)	96(3)	62(2)	92(3)	6(2)	35(2)	-17(2)
C(1)	74(3)	53(2)	61(3)	8(2)	-16(2)	4(2)
C(2)	69(3)	58(3)	89(4)	11(3)	-30(3)	-5(2)
C(3)	67(3)	53(3)	104(5)	30(3)	-10(3)	-3(2)
C(4)	72(3)	52(3)	68(3)	25(2)	2(3)	5(2)
C(4A)	60(3)	48(2)	62(3)	16(2)	-2(2)	10(2)
C(5A)	48(2)	55(2)	40(2)	7(2)	-4(2)	4(2)
C(5)	67(3)	65(3)	48(3)	13(2)	-8(2)	14(2)
C(6A)	31(2)	57(2)	35(2)	-5(2)	-2(2)	0(2)
C(6)	46(2)	74(3)	26(2)	5(2)	-3(2)	9(2)
C(7A)	31(2)	51(2)	34(2)	-8(2)	-1(1)	-2(2)
C(7)	37(2)	60(2)	32(2)	-9(2)	-1(2)	0(2)
C(8A)	32(2)	52(2)	35(2)	-2(2)	4(2)	3(2)
C(8)	36(2)	67(3)	32(2)	-6(2)	8(2)	6(2)
C(9A)	30(2)	44(2)	44(2)	-1(2)	3(2)	1(1)
C(9)	32(2)	53(2)	38(2)	-6(2)	5(2)	0(2)
C(10A)	26(2)	39(2)	50(2)	1(2)	1(2)	11(1)
C(10)	28(2)	46(2)	55(2)	-5(2)	4(2)	4(1)
C(11A)	33(2)	49(2)	58(3)	-2(2)	3(2)	3(2)
C(11)	30(2)	47(2)	50(2)	2(2)	2(2)	3(2)
C(12A)	65(3)	40(2)	65(3)	-7(2)	-5(2)	-10(2)
C(12)	52(2)	52(2)	61(3)	-2(2)	6(2)	-7(2)
C(13)	94(4)	39(2)	67(3)	0(2)	-15(3)	-1(2)
C(14)	102(4)	43(3)	92(4)	-3(3)	-28(4)	12(3)
C(15)	80(4)	55(3)	118(6)	-18(3)	-18(4)	19(3)
C(16A)	57(2)	44(2)	61(3)	-16(2)	-6(2)	4(2)
C(16)	66(3)	60(3)	73(3)	-17(2)	2(3)	9(2)
C(17A)	36(2)	48(2)	50(2)	-3(2)	-6(2)	5(2)
C(17)	54(2)	59(3)	47(2)	-6(2)	-5(2)	0(2)
C(18A)	26(2)	45(2)	49(2)	4(2)	-2(2)	7(1)
C(18)	35(2)	61(3)	44(2)	2(2)	-5(2)	10(2)
C(19A)	32(2)	42(2)	48(2)	3(2)	1(2)	2(2)
C(19)	35(2)	48(2)	51(2)	8(2)	-1(2)	4(2)
C(20A)	27(2)	37(2)	39(2)	0(2)	5(1)	-2(1)
C(20)	35(2)	40(2)	33(2)	3(1)	2(2)	0(1)
C(21A)	25(2)	44(2)	38(2)	1(2)	6(1)	-3(1)
C(21)	28(2)	44(2)	30(2)	-1(1)	7(1)	-4(1)
C(22A)	23(2)	54(2)	34(2)	1(2)	-2(1)	2(1)
C(22)	24(2)	51(2)	38(2)	-5(2)	5(1)	-4(1)
C(23A)	39(2)	51(2)	46(2)	-4(2)	-5(2)	7(2)
C(23)	32(2)	55(2)	33(2)	-1(2)	-2(2)	2(2)
C(24A)	58(2)	47(2)	56(3)	6(2)	-8(2)	8(2)
C(24)	48(2)	57(2)	57(3)	-2(2)	-5(2)	8(2)
C(25)	58(3)	61(3)	63(3)	8(2)	-17(2)	14(2)
C(26)	36(2)	57(2)	44(2)	-7(2)	-3(2)	-4(2)
C(27)	39(2)	46(2)	68(3)	5(2)	1(2)	11(2)
C(28)	50(2)	60(3)	81(4)	-10(2)	-10(2)	-7(2)
C(29)	44(3)	36(2)	239(10)	-54(4)	30(4)	-15(2)
C(30)	46(2)	117(4)	35(2)	-7(2)	11(2)	-6(2)
C(31)	42(2)	56(3)	54(3)	13(2)	12(2)	-1(2)

C(32)	60(3)	101(4)	57(3)	22(3)	30(2)	11(3)
N(1)	49(2)	49(2)	48(2)	3(2)	-2(2)	-1(2)
N(2)	40(2)	41(2)	50(2)	-2(2)	-3(2)	-3(1)
C(40)	56(3)	55(3)	56(3)	3(2)	-10(2)	6(2)
C(41)	46(2)	55(2)	55(3)	5(2)	-4(2)	10(2)
C(42)	41(2)	41(2)	44(2)	-4(2)	-8(2)	0(2)
C(43)	41(2)	45(2)	50(2)	2(2)	-6(2)	8(2)
C(44)	42(2)	54(2)	55(3)	0(2)	2(2)	3(2)
C(45)	39(2)	36(2)	48(2)	-4(2)	-6(2)	0(1)
C(46)	38(2)	60(2)	55(3)	3(2)	-12(2)	2(2)
C(47)	31(2)	67(3)	55(3)	0(2)	-7(2)	3(2)
C(48)	46(2)	45(2)	48(2)	2(2)	-9(2)	9(2)
C(49)	38(2)	50(2)	52(3)	2(2)	-6(2)	7(2)
C(50)	65(3)	67(3)	51(3)	4(2)	3(2)	-2(2)
C(51)	60(3)	54(3)	63(3)	9(2)	7(2)	-4(2)
C(52)	62(3)	45(2)	70(3)	0(2)	16(2)	2(2)
C(53)	53(3)	55(3)	100(4)	-2(3)	22(3)	-7(2)
C(54)	70(3)	51(3)	119(5)	-14(3)	23(3)	-11(2)
C(55)	82(4)	48(3)	136(6)	-15(3)	20(4)	-10(3)
C(56)	63(3)	45(2)	117(5)	2(3)	11(3)	5(2)
C(57)	57(3)	62(3)	130(6)	-13(3)	14(3)	3(2)
C(58)	96(5)	60(4)	380(20)	-83(7)	76(9)	-16(4)
C(59)	66(4)	92(6)	470(30)	-76(10)	22(9)	-6(4)
C(60)	90(5)	116(6)	215(12)	48(7)	18(7)	16(5)
C(61)	87(6)	224(13)	215(13)	-114(11)	7(7)	46(7)
C(62)	141(10)	360(30)	1050(90)	-550(50)	-160(30)	69(15)
C(63)	540(40)	41(4)	750(50)	-52(12)	550(40)	-64(10)
C(64)	123(6)	62(3)	126(6)	-9(4)	19(5)	12(4)
C(65)	41(2)	49(2)	55(2)	3(2)	1(2)	-1(2)
C(66)	52(2)	40(2)	42(2)	1(2)	7(2)	1(2)
C(67)	53(2)	42(2)	43(2)	4(2)	3(2)	-1(2)
C(68)	57(2)	44(2)	41(2)	0(2)	1(2)	4(2)
C(69)	63(2)	43(2)	42(2)	2(2)	7(2)	-2(2)
C(70)	61(2)	42(2)	52(3)	3(2)	7(2)	7(2)
C(71)	55(2)	50(2)	52(2)	2(2)	0(2)	7(2)
C(72)	75(3)	45(2)	48(2)	4(2)	-7(2)	-1(2)
C(73)	87(3)	45(2)	61(3)	6(2)	-4(3)	14(2)
C(74)	65(3)	91(4)	71(4)	-6(3)	-6(3)	16(3)
C(75)	90(4)	62(3)	52(3)	9(2)	0(3)	9(3)
C(76)	112(5)	71(3)	90(4)	10(3)	-49(4)	-12(3)
C(77A)	84(6)	43(4)	107(8)	0(4)	-7(6)	23(4)
C(78A)	93(7)	34(3)	84(6)	1(4)	0(5)	3(4)
C(79A)	177(15)	44(4)	51(5)	9(4)	0(7)	9(6)
C(77B)	121(17)	47(8)	116(15)	-1(8)	49(13)	13(8)
C(78B)	129(15)	54(8)	77(11)	-7(7)	20(11)	-28(8)
C(79B)	117(15)	43(7)	121(15)	8(8)	-9(13)	21(9)
P(1)	49(1)	48(1)	42(1)	2(1)	7(1)	1(1)
F(1)	93(3)	159(4)	75(2)	7(2)	-16(2)	-49(3)
F(2)	84(2)	58(2)	67(2)	12(1)	26(2)	6(1)
F(3)	95(2)	68(2)	103(3)	13(2)	45(2)	20(2)
F(4)	86(2)	60(2)	59(2)	9(1)	27(2)	-3(1)
F(5)	115(3)	83(2)	119(3)	45(2)	68(3)	46(2)
F(6)	137(4)	137(4)	71(2)	-10(2)	-29(2)	-46(3)
P(2)	55(1)	99(1)	49(1)	1(1)	-5(1)	-14(1)
F(7)	210(8)	343(12)	106(5)	40(5)	80(5)	-47(8)
F(8)	119(4)	275(10)	240(9)	92(8)	-29(5)	62(5)
F(9)	100(3)	162(5)	169(5)	-45(4)	-12(3)	-35(3)
F(10)	120(4)	146(4)	197(6)	1(4)	-68(4)	16(3)
F(11)	173(5)	96(3)	193(6)	-33(4)	-24(5)	-35(3)
F(12)	141(5)	300(10)	90(3)	-14(5)	26(3)	-49(5)
C801	77(8)	130(12)	130(13)	-29(10)	20(8)	1(8)
Cl11	276(9)	121(4)	178(6)	-40(4)	68(6)	-13(5)

Cl21	204(6)	192(6)	107(4)	16(4)	-5(4)	21(5)
Cl31	232(7)	139(4)	168(5)	66(4)	78(5)	70(4)
C802	172(19)	190(20)	200(20)	-50(19)	-39(18)	-22(17)
Cl12	390(12)	116(4)	255(8)	60(4)	-194(9)	-77(5)
Cl22	196(6)	149(5)	414(15)	-49(6)	-128(8)	-12(4)
Cl32	377(17)	290(13)	254(12)	26(10)	-21(12)	112(11)
C803	530(120)	310(70)	510(110)	60(80)	250(90)	220(90)
Cl13	550(30)	150(7)	460(30)	107(11)	10(20)	67(12)
Cl23	720(60)	209(16)	530(40)	31(16)	-90(40)	-60(30)
Cl33	880(50)	157(7)	219(11)	56(7)	36(19)	18(15)

Tabelle 5: Wasserstoffatomkoordinaten (x 10^4) und äquivalente, isotrope Versetzungsparameter (Å^2 x 10^3) für **$(D_0)_2B^{2+}$@8b.**

	x	y	z	U(eq)
H(1)	164	9514	4715	75
H(2)	1060	9794	4415	86
H(3)	1354	9787	3422	90
H(4)	791	9521	2662	77
H(5)	-310	9200	2415	72
H(6)	21	8447	2381	58
H(7)	0	7664	2519	51
H(9)	2199	7385	3240	49
H(10)	3270	7207	3809	52
H(11)	3646	7965	3798	51
H(12)	4096	8671	4104	66
H(13)	3124	9072	3624	80
H(14)	2258	9376	3900	95
H(15)	1925	9363	4893	101
H(16)	2449	9071	5656	80
H(17)	3511	8674	5902	64
H(18)	2967	7962	5850	56
H(19)	2639	7215	5596	53
H(20)	1469	7393	5271	43
H(22)	-626	7663	4302	45
H(23)	-684	8442	4441	48
H(24)	-889	9210	4219	65
H(25A)	-1220	9169	3087	73
H(25B)	-916	9561	3191	73
H(26A)	-911	7586	3176	55
H(26B)	-464	7264	3352	55
H(27A)	3486	7007	4913	61
H(27B)	2907	6799	4688	61
H(28A)	4402	8562	5223	77
H(28B)	4208	8983	5152	77
H(30A)	1550	7909	1452	99
H(30B)	1196	7537	1470	99
H(30C)	1858	7544	1674	99
H(32A)	-3	7680	6028	109
H(32B)	9	7265	6242	109
H(32C)	-552	7426	5914	109
H(40)	1643	8993	2275	67
H(41)	1206	8875	3201	63
H(43)	2452	8131	3563	54
H(44)	2892	8280	2651	60
H(46)	708	8592	3917	61

H(47)	369	8578	4924	61
H(48)	1893	8219	5515	55
H(49)	2269	8239	4527	56
H(50A)	2405	8927	1573	73
H(50B)	2738	8546	1582	73
H(52)	3741	8537	1797	71
H(54)	4542	9409	2515	96
H(56)	2829	9430	2310	90
H(59A)	5324	9176	1923	314
H(59B)	5693	8836	2151	314
H(59C)	5328	9069	2628	314
H(60A)	4477	8257	2467	210
H(60B)	4774	8503	2978	210
H(60C)	5165	8268	2525	210
H(61A)	4551	8408	1436	263
H(61B)	5238	8411	1509	263
H(61C)	4917	8749	1200	263
H(62A)	4046	10115	3512	775
H(62B)	4479	9838	3189	775
H(62C)	3972	9688	3614	775
H(63A)	3868	10368	2438	666
H(63B)	3576	10112	1937	666
H(63C)	4239	10056	2117	666
H(64A)	3110	10207	3192	156
H(64B)	2941	9790	3283	156
H(64C)	2818	9985	2647	156
H(65A)	954	8168	6139	58
H(65B)	480	8467	5963	58
H(67)	1709	8330	6804	56
H(69)	2097	9381	7158	59
H(71)	835	9144	5941	62
H(74A)	2646	8242	7023	113
H(74B)	3132	8347	7508	113
H(74C)	3065	8578	6895	113
H(75A)	1892	8281	7845	102
H(75B)	1837	8641	8250	102
H(75C)	2388	8383	8323	102
H(76A)	3025	8914	8133	136
H(76B)	2469	9167	8057	136
H(76C)	2948	9155	7533	136
H(77A)	656	9788	7067	117
H(77B)	427	9679	6405	117
H(77C)	619	10088	6543	117
H(78A)	1657	9907	7275	106
H(78B)	1540	10240	6827	106
H(78C)	2093	9988	6727	106
H(79A)	1351	10108	5727	136
H(79B)	1172	9709	5510	136
H(79C)	1831	9798	5665	136
H(77D)	1121	10186	6939	142
H(77E)	1519	9903	7297	142
H(77F)	848	9819	7201	142
H(78D)	2001	9763	5779	130
H(78E)	2214	9882	6442	130
H(78F)	1839	10155	6037	130
H(79D)	1051	9656	5535	140
H(79E)	897	10053	5779	140
H(79F)	525	9712	5997	140
H801	1885	9308	106	135
H802	4425	8457	-438	224
H803	4174	9756	-6	537

6. Literatur

[1] A. R. Fersht, *Enzyme Structure and Mechanism*, 2nd ed., Freeman, New York, **1985**.
[2] E. Fischer, *Chem. Ber.* **1894**, *27*, 2985.
[3] W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry, Enzymology*, McGraw-Hill, New York, **1969**.
[4] D. E. Koshland, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1958**, *44*, 98.
[5] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 3738.
[6] S. R. Seidel, P. J. Stang, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 972.
[7] O. Waldmann, M. Ruben, U. Ziener, P. Müller, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6535.
[8] H. B. Yang, K. Ghosh, N. Das, P. J. Stang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3991.
[9] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmerman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2383.
[10] L. J. Prins, E. E. Neuteboom, V. Paraschiv, M. Crego-Calama, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4808.
[11] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1210.
[12] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **2001**, 651.
[13] M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887.
[14] E. Kim, S. Paliwal, C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11192.
[15] K. Nakamura, K. N. Houk, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2049.
[16] K. N. Houk, A. G. Leach, S. P. Kim, X. Zhang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5020.
[17] A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 770.
[18] F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki, *Stimulating Concepts in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
[19] S. J. Benkovic, *Ann. Rev. Biochem.* **1992**, *61*, 29.
[20] J. Chen, Q. Deng, R. Wang, K. N. Houk, D. Hilvert, *Chembiochem* **2000**, *1*, 255.
[21] J.-L. Reymond, in *Topics Current Chemistry, Vol. 200*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1999**.
[22] P. G. Schulz, R. A. Lerner, *Science* **1995**, *269*, 1835.
[23] D. P. Bartel, J. W. Szostak, *Science* **1993**, *261*, 1411.
[24] P. Burgstaller, M. Famulok, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1303.
[25] N. Carmi, L. A. Schultz, R. R. Breaker, *Chem. Biol.* **1996**, *3*, 1039.
[26] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
[27] J. M. Lehn, C. Sirlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 949.
[28] M. V. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875.
[29] L. H. Tong, R. H. Lu, Y. Inoue, *Prog. Chem.* **2006**, *18*, 533.
[30] J. M. Lehn, *Science* **1985**, *227*, 849.
[31] F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
[32] J. C. Ma, D. A. Dougherty, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1303.
[33] D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1154.
[34] D. J. Cram, *Container Molelcules and their Guests*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1994**.
[35] R. Warmuth, J. Yoon, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 95.
[36] A. Collet, J. P. Dutasta, B. Lozach, J. Canceill, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *165*, 103.
[37] J. Walter, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 223.
[38] F. Hof, S. L. Craig, C. Nuckolls, J. J. Rebek, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1556.

[39] H. J. Van Anda, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3894.
[40] F. C. Tucci, A. R. Renslo, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 1076.
[41] M. Komiyama, M. L. Bender, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, **1978**.
[42] F. Cramer, *The Lock and Key Principle*, Wiley, Chichester, **1994**.
[43] R. Breslow, *Artificial Enzymes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
[44] M. Komiyama, S. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3334.
[45] E. Anslyn, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8931.
[46] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 146.
[47] R. Breslow, M. F. Czarniecki, J. Emert, H. Hamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 762.
[48] R. Breslow, G. Trainor, A. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2739.
[49] R. Breslow, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1986**, *58*, 1.
[50] D. Hilvert, R. Breslow, *Bioorg. Chem.* **1984**, *12*, 206.
[51] R. Breslow, P. J. Duggan, J. P. Light, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3982.
[52] M. W. Hosseini, J. M. Lehn, K. C. Jones, K. E. Plute, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6330.
[53] S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4355.
[54] A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314.
[55] D. A. Stauffer, J. R. E. Barrans, D. A. Dougherty, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 953.
[56] J. P. Gallivan, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 870.
[57] S. Tsuzuki, M. Yoshida, T. Uchimaru, M. Mikami, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 769.
[58] D. A. Dougherty, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1994**, *207*, 350.
[59] D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163.
[60] C. J. Walter, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1993**, *116*, 458.
[61] J. M. Kang, G. Hilmersson, J. Santamaria, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3650.
[62] J. M. Kang, J. Santamaria, G. Hilmersson, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7389.
[63] F. G. Klaerner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* **1996**, *35*, 1130.
[64] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 1130.
[65] F. G. Klaerner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1700.
[66] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 604.
[67] F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 919.
[68] F.-G. Klärner, M. Lobert, U. Naatz, H. Bandmann, R. Boese, *Chem. Eur. Journal* **2003**, *9*, 5036.
[69] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Bläser, R. Boese, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3673.
[70] F.-G. Klärner, J. Polkowska, J. Panitzky, U. P. Seelbach, U. Burkert, M. Kamieth, M. Baumann, A. E. Wigger, R. Boese, D. Bläser, *Eur. J. of Org. Chem.* **2004**, 1405.
[71] M. Kamieth, F. G. Klaerner, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3303.
[72] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda, L. T. Scott, *J. Mol. Mod.* **2000**, *6*, 318.
[73] U. P. Seelbach, *Dissertation*, Universität Essen, **2002**.
[74] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773.
[75] P. M. S. Monk, *The Viologenes: Physicochemicals properties , syntheses and applications of the Salt 4,4 -bipyridines*, Wiley, New York, **1998**.

[76] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3349.
[77] D. Philip, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Am. Chem Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1584.
[78] D. Philip, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242.
[79] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavereh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064.
[80] P. R. Ashton, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1066.
[81] A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1070.
[82] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
[83] U. Burkert, *Dissertation*, Universität Essen, **1999**.
[84] W. Amrein, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 380.
[85] P. Ceroni, G. Bergamini, F. Marchioni, V. Balzani, *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 453.
[86] F. C. De Schryver, T. Vosch, M. Cotlet, M. Van der Auweraer, K. Muellen, J. Hofkens, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 514.
[87] V. Balzani, P. Ceroni, M. Maestri, C. Saudan, V. Vicinelli, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 159.
[88] J. F. Nierengarten, N. Armaroli, G. Accorsi, Y. Rio, J. F. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 36.
[89] D. Astruc, *Pure App. Chem.* **2003**, *75*, 461.
[90] D. Astruc, M.-C. Daniel, B. Ruiz, *J. Chem. Commun.* **2004**, 2637.
[91] M. Venturi, P. Ceroni, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 935.
[92] C. S. Cameron, C. B. Gorman, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 17.
[93] S. Campagna, C. Di Petro, F. Loiseau, B. Maubert, N. D. McClenahan, R. Passalacqua, F. Puntoriero, V. Ricevuto, S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *229*, 67.
[94] C. B. Gorman, J. C. Smith, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 60.
[95] C. M. Cardona, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 37.
[96] T. L. Chasse, C. B. Gorman, *Langmuir* **2004**, *20*, 8792.
[97] F. Marchioni, M. Venturi, A. Credi, V. Balzani, M. Belohradsky, A. M. Elizarov, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 568.
[98] N. D. McClenahan, R. Passalacqua, F. Loiseau, S. Campagna, B. Verheyde, A. Hameurlaine, W. Dehaen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5356.
[99] Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, D. Felder, E. Levillain, J. F. Nierengarten, *Chem. Commun.* **2002**, 2830.
[100] J. P. Cross, M. Lauz, P. D. Badger, S. Petoud, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16278.
[101] R. Nakajima, M. Tsuruta, M. Higuchi, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1630.
[102] F. Vögtle, M. Gorka, V. Vicinelli, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, *ChemPhysChem* **2001**, *12*, 769.
[103] L. Zhou, D. H. Russel, M. Zhao, R. M. Crooks, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3567.
[104] M. A. C. Broeren, J. L. J. van Dongen, M. Pittelkow, J. B. Christensen, v. Genderen, E. W. Meijer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3541.
[105] T. Yamaguchi, N. Ishii, K. Tashiro, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13934.
[106] M. T. Morgan, M. A. Carnahan, C. E. Immoos, A. A. Ribero, S. Finkelstein, S. J. Lee, M. W. Grindstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15485.
[107] V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, M. Gorka, C. Kauffmann, F. Vögtle, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 629.

[108] G. M. Dykes, L. Brierley, D. K. Smith, P. T. McGrail, G. Seeley, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4730.
[109] F. Diederich, B. Felber, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99*, 4778.
[110] G. Bergamini, P. Ceroni, V. Balzani, L. Cornelissen, J. van Heyst, S. K. Lee, F. Vögtle, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2959.
[111] C. Saudan, P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, S. K. Lee, J. van Heyst, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2004**, 1597.
[112] G. Bergamini, C. Saudan, P. Ceroni, M. Maestri, V. Balzani, M. Gorka, S. K. Lee, J. van Heyst, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16466.
[113] C. Saudan, V. Balzani, M. Gorka, S. K. Lee, J. van Heyst, M. Maestri, P. Ceroni, V. Vicinelli, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 899.
[114] O. Enoki, T. Imaoka, K. Yamamoto, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2547.
[115] C. Saudan, V. Balzani, M. Gorka, S. K. Lee, M. Maestri, V. Vicinelli, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4424.
[116] W. Ong, M. Gomez-Kaifer, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2004**, 1677.
[117] H. W. Gibson, N. Yamaguchi, L. Hamilton, J. W. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4653.
[118] K. J. C. van Bommel, G. A. Metselaar, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5405.
[119] J. W. Lee, Y. H. Ko, S.-H. Park, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 769.
[120] J. W. Lee, Y. H. Ko, S.-H. Park, K. Yamaguchi, K. Kim, *Angem. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 746.
[121] W. Ong, J. Grindstaff, D. Sobransingh, R. Toba, J. M. Quintela, C. Peinador, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3353.
[122] M. Moon, J. Grindstaff, D. Sobransingh, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5612.
[123] M. Moon, J. Grindstaff, D. Sobransingh, A. E. Kaifer, *Angem. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 5496.
[124] W. Ong, A. E. Kaifer, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2214.
[125] W. Ong, A. E. Kaifer, *Angem. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 2164.
[126] R. Toba, J. M. Quintela, C. Peinador, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2002**, 1768.
[127] W. Ong, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9358.
[128] C. M. Cardona, T. D. McCarley, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1857.
[129] M. Kamieth, F.-G. Klärner, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 245.
[130] P. Ceroni, V. Vicinelli, M. Maestri, V. Balzani, W. M. Müller, U. Müller, U. Hahn, F. Osswald, F. Vögtle, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 989.
[131] V. Balzani, H. Bandmann, P. Ceroni, C. Giansante, U. Hahn, F. G. Klaerner, U. Müller, W. M. Müller, C. Verhaelen, V. Vicinelli, F. Vögtle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 637.
[132] M. Lobert, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
[133] C. S. Wilcox, *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Camebridge, **1991**.
[134] M. A. Santos, A. Alfonso, M. M. Marques, C. S. Wilcox, *C. Supramol. Chem.* **2000**, *11*, 201.
[135] M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader, F. Koziol, C. Ochsenfeld, J. Polkowska, M. Lobert, B. Kahlert, F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 477.
[136] I. B. Berlmann, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules 2nd. ed*, Academic Pressk, New York, **1971**.
[137] G. M. Stewart, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4354.
[138] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular photochemistry*, Ellis Horwood, England, **1991**.

[139] A. Credi, L. Prodi, *Spectrochim. Acta. Part A* **1998**, *54*, 159.
[140] M. Lobert, H. Bandmann, U. Burkert, U. P. Büchele, V. Posadlowski, F.-G. Klärner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1629.
[141] WINDYNA, v. 1.01, Bruker Daltonik GmbH 1998.
[142] H. Günther, *NMR- Spectroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**.
[143] R. Toba, J. M. Quintela, C. Peinador, E. Roman, A. E. Kaifer, *Chem. Commun.* **2001**, 857.
[144] C. A. Schalley, *Mass. Spectrom. Rev.* **2001**, *20*, 253.
[145] C. A. Schalley, *Int. J. Mass. Spectrom.* **2000**, *194*, 11.
[146] P. B. Armentrout, *Int. J. Mass. Spectrom.* **1999**, *193*, 227.
[147] J. C. Hummelen, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1489.
[148] M. S. Wendland, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1389.
[149] J. C. Blais, C.-O. Turrin, A.-M. Camminade, J. P. Maijoral, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 5097.
[150] L. Bu, W. K. Nondiez, J. W. Mays, N. B. Tan, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4445.
[151] S. M. Cohen, S. Petoud, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 272.
[152] Y. Rio, G. Accorsi, H. Nierengarten, J.-L. Rehspringer, B. Hönerlage, G. Kopitkovas, A. Chugreev, A. van Dorsselaer, N. Armaroli, J. F. Nierengarten, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1146.
[153] J. W. Weener, J. L. J. van Dongen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10346.
[154] U. Puapaiboon, R. T. Taylor, J. Jai-nhuknan, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* **1999**, *13*, 516.
[155] S. Koster, M. C. Duursma, X. Guo, R. A. T. M. Benthem, C. G. de Koster, J. J. Boon, R. M. A. Heeren, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *37*, 792.
[156] A. Adhiya, C. Wesdemiotis, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *214*, 75.
[157] H. Neubert, K. A. Knights, Y. R. de Miguel, D. A. Cowan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8297.
[158] S. Koster, M. C. Duursma, J. J. Boon, R. M. A. Heeren, S. Ingemann, R. A. T. M. van Benthem, C. G. de Koster, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2003**, *14*, 332.
[159] M. He, S. A. McLuckey, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2004**, *18*, 960.
[160] M. A. C. Broeren, J. L. J. van Dongen, J. B. Christensen, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3557.
[161] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7638.
[162] C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1010.
[163] S. K. Grayson, J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3819.
[164] S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 76.
[165] S. Hecht, J. M. J. Frechet, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 74.
[166] G. R. Newkome, C. N. Moorefield, F. Vögtle, *Dendrimers and Dendrons: Concepts, Syntheses, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
[167] M. Plevoets, F. Vögtle, L. De Cola, V. Balzani, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 63.
[168] T. H. Ghaddar, J. F. Wishart, D. W. Thompson, J. K. Whitesell, M. A. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8285.
[169] M. Kamieth, U. Burkert, P. S. Corbin, S. J. Dell, S. C. Zimmerman, F.-G. Klärner, *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, 2741.
[170] D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4079.
[171] D. Pötschke, M. Ballauff, P. Lindner, M. Fischer, F. Vögtle, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 330.
[172] M. Ballauff, C. N. Likos, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3060.
[173] M. Ballauff, C. N. Likos, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2998.
[174] J. C. Ianni, **2002**.

[175] J. C. Ianni, "A comparison of the Bader-Deuflhard and the Cash-Karp Runge-Kutta Integrators for the GRI-MECH 3.0 Model Based on the Chemical Kinetics Code Kintecus", *Copmputational Fluid and Solid Mechanics 2003*, K. J. Bathe, Elsevier Science Ltd., Oxford, UK., **2003**, 1368-1372.
[176] I. Stahl, G. von Kiedrowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14014.
[177] A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 437.
[178] A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 142.
[179] L. Pauling, *Nature* **1946**, *161*, 707.
[180] T. Takahashi, T. Nihira, K. Akiyama, Y. Ikegami, E. Fukuyo, *Chem. Commun.* **1992**, 620.
[181] B. Kahlert, *Dissertation*, Universität Duisburg-Essen, **2005**.
[182] W. Sander, F. Hintze, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 267.
[183] C. Reichardt, *Lösungsmitteleffekte in der organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1969**.
[184] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd, updated and enlarged ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
[185] Y. Yamamoto, A. Yanagi, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1731.
[186] H. B. Kwon, B. H. McKee, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3114.
[187] M. Fujita, H. Oka, K. Ogura, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5247.
[188] H. Kamogawa, T. Maui, M. Manasawa, *Chem. Lett.* **1980**, 1145ff.
[189] H. Kamogawa, M. Sugiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2443.
[190] J. A. Barltrop, A. C. Jackson, *J. Chem. Perkin Trans. II* **1984**, 367.
[191] M. Kamieth, *Dissertation*, Universität Essen, **1998**.
[192] TableCurve 2D, 5.01, SYSTAT Software Inc. **2002**.
[193] Sigmaplot 2002, v. 8.02 SPSS Inc. **2001**.